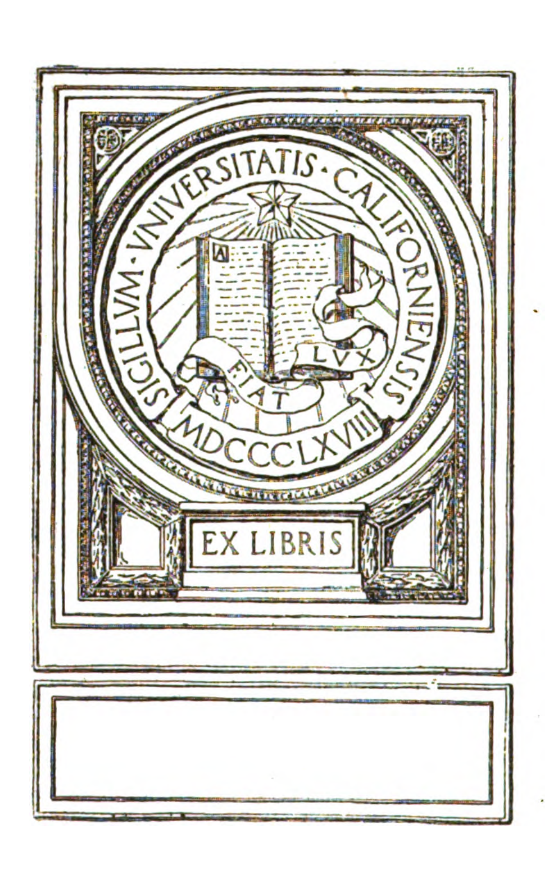

UC-NRLF
B 3 088 009


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



XV. Band. Ausgegeben im Juni 1915. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit einer Tafel.



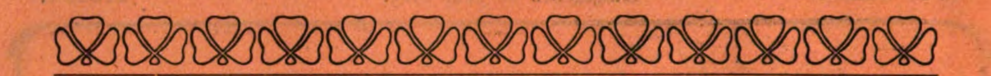
1915

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraſse 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande Mark 1.20, nach dem Auslande Mark 2.40.

Inseraten-Annahme durch Gelsdorf & Co., Berlin NW. 7.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Bergstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XV

Mit drei Tafeln



Leipzig, 1916
Verlag von Johann Ambrosius Barth

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XV. Bandes.

(Juni 1915 bis Mai 1916.)

Originalarbeiten.

Sammelreferate.

Namen- und Sachregister.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 1.

Zur Frage von der „zerstäubenden" Wirkung des Lichtes, mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Probleme.

Von

H. Nordenson (Upsala).

Einleitung.

Die vom Licht hervorgerufenen oder beeinflußten Vorgänge, chemische oder physikalische, welche zu einem dispersen System führen, können — gerade wie die allgemeinen kolloidbildenden Reaktionen — in zwei Gruppen eingeteilt werden Dispersions- und Kondensationsvorgänge.[1]) Bei ersteren handelt es sich um eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades, bei letzteren um eine Verminderung und zwar im allgemeinen um einen Übergang aus dem molekulardispersen Zustand in den kolloiden.

Ich werde im folgenden die Dispersionsvorgänge im Lichte näher erörtern.

Man kann dabei zwei Gruppen von Vorgängen unterscheiden:

1. Vorgänge, bei denen die zu dispergierende Phase in ein Dispersionsmittel übergeht und Kolloid erzeugt, z. B. durch Ausschleudern von kleinen Partikeln ins Dispersionsmittel, in Analogie mit der Kathodenzerstäubung.
2. Vorgänge, bei denen die belichtete Substanz nicht in ein Dispersionsmittel übergeht, sondern nur eine Strukturänderung und damit Oberflächenvergrößerung erleidet.

Prinzipiell unterscheiden sich diese beiden Arten Vorgänge eigentlich nicht. Es stellt sich aber aus praktischen Gründen als zweckmäßig heraus, diese Einteilung durchzuführen.

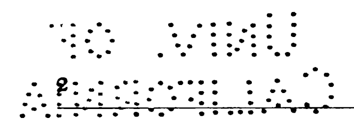
Wegen der ziemlich auseinandergehenden Angaben der Literatur muß zuerst die Frage beantwortet werden:

Ruft das Licht Dispersionsvorgänge hervor?

Und wenn dies der Fall ist:

Handelt es sich um eine direkte, spezifische (physikalische) Lichtwirkung, oder ist die Dispersion nur das





Resultat irgendwelcher vom Licht hervorgerufenen chemischen Umwandlungen und also vom Lichte nur sekundär abhängig?

Von einer wahren „Lichtzerstäubung" kann man nur im ersteren Fall reden.

Vorgänge, bei denen die belichtete Substanz in ein Dispersionsmittel übergeht.

Daß das Licht Vorgänge dieser Art hervorrufen soll, wird im allgemeinen in der Literatur angegeben und zwar immer bei Metallen.[2]) Eine nähere Prüfung sämtlicher Resultate auf diesem Gebiet gibt allerdings ein anderes Resultat.

Die ersten Beobachtungen einer direkten Zerstäubung wurden von Lenard und Wolf[3]) gemacht. Sie bestrahlten Goldblättchen von einer Dicke von 70 $\mu\mu$ und noch dünnere niedergeschlagene Gold- und Silberschichten, teilweise beschattet, in einer mit durchsichtigem Gipsdeckel versehenen Büchse, etwa 50 Stunden mit einer Bogenlampe. Die belichteten Streifen erschienen in reflektiertem Lichte rauh und matt und daraus schlossen die Verfasser auf eine Zerstäubung der Metalloberfläche. In durchfallendem Lichte konnte übrigens keine Änderung festgestellt werden. Die Versuche wurden in Luft bei Atmosphärendruck angestellt. Als Reagenz auf die eventuelle Zerstäubung diente der Aitken-Helmholtzsche Dampfstrahl. Ferner wurde eine versilberte und dann zur Hälfte galvanisch verkupferte Platte so belichtet, daß nur das Kupfer ultraviolettes Licht erhalten konnte. Nach Verlauf von 50 Stunden war die Grenze zwischen Kupfer und Silber etwas gewandert, indem sich Kupfer auf das unbelichtete Silber niedergeschlagen hatte.

Diese sehr bemerkenswerten Versuche wurden bald darauf von R. Helmholtz und Richarz kritisiert,[4]) indem sie darauf hinwiesen, daß auch Ionen in derselben Weise auf den Dampfstrahl einwirken können. Sie glaubten vielmehr das Rauhwerden der Metalloberfläche durch Oxydation, also durch einen chemischen Vorgang, erklären zu können.

Später hat Lenard selbst einen Versuch mitgeteilt,[5]) der gegen die Abspaltung elektrisch geladener Massenteilchen spricht. Eine von Wasserstoffgas umgebene blanke Oberfläche von Natriumamalgam wurde so lange belichtet, daß $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ Coulomb negativer Elektrizität von ihr entwichen, und das elektrische Feld über dem

Amalgam war so gestaltet, daß die gesamte Elektrizitätsmenge nach einem reinen Platindraht geführt wurde. Wären hier Natriumatome die Träger gewesen, so würde gemäß dem elektrochemischen Äquivalent des Natriums ihr Gesamtgewicht $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ mg betragen haben, mehr als doppelt so viel als nach Bunsen noch durch die Flammenreaktion erkennbar ist; bei größeren Trägern der Elektrizitätsmenge noch mehr. Außerdem hat er auch einen Versuch[6]) mit belichtetem, stets frisch geschmirgelt gehaltenem Kupfer quantitativ durchgeführt, ebenfalls mit negativem Resultat. Es wurde dazu die grüne Flammenfärbung zu einem Kupferreagens von besonderer Feinheit speziell ausgebildet. Zu bemerken ist, daß bei den feinsten Versuchen dieser Art die Metalle negativ geladen waren; unelektrische oder positiv geladene Metalle wurden weniger untersucht. Das negative Resultat dieser Versuche sprach gegen eine Zerstäubung.

Bredig[7]) sprach auf Grund seiner bekannten elektrischen Zerstäubungsversuche und der ersten Resultate Lenards die Ansicht aus, daß die Wirkung des Lichtes auf ein Zerstäuben der lichtempfindlichen Körper zurückgeführt werden könne. Er hat aber keine Experimente darüber ausgeführt.

H. Rubens und E. Ladenburg[8]) haben eine Beobachtung gemacht, daß ein Goldblatt, im höchsten Vakuum bestrahlt, Veränderungen erlitt, die auf eine Zerstäubung hindeuteten.

J. Stark[9]) unterwarf sämtliche frühere Untersuchungen einer eingehenden Kritik, die zum Ergebnis hatte, daß man aus ihnen nicht auf die Existenz einer Zerstäubung schließen darf. Einige von ihm selbst angestellte Versuche ließen auch keine Entscheidung zu. Aus theoretischen Gründen hielt er dennoch eine zerstäubende Wirkung des Lichtes für möglich.

H. Dember[10]) glaubt die Existenz einer durch ultraviolette Belichtung von Metallen ausgelösten positiven Strahlung im höchsten Vakuum festgestellt zu haben. Wie unten erwähnt wird, können seine Resultate aber anders erklärt werden.

Neulich hat nun F. Schulze[11]) eine eingehende Untersuchung auf diesem Gebiete gemacht. Er studierte die Wirkung der ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe auf dünne Metallschichten im Vakuum. Um eine materielle Partikelausschleuderung festzustellen, benutzte er drei verschiedene Methoden. Er schloß sich dabei besonders den Versuchen von Rubens und Ladenburg und von Dember an, um die Zuverlässigkeit ihrer Resultate festzustellen. Alle seine Versuche gaben negative Resultate. Die emp-

findlichste Methode gestattete auch ein quantitatives Schätzen der oberen Grenze einer eventuellen Zerstäubung. Diese Grenze wurde auf etwa $3 \cdot 10^{-9}$ g pro Stunde für eine im Vakuum mit Quarzlampe bestrahlte Goldplatte festgestellt.

Gleichzeitig und unabhängig von Schulze hat Lenard selbst wieder in einer Abhandlung gemeinsam mit Ramsauer[12]) hervorgehoben, daß eine derartige Metallzerstäubung noch nicht einwandfrei nachgewiesen worden ist. Er schließt seine Untersuchung mit folgenden Worten:

„Fassen wir zusammen, so ist es uns also weder spektralanalytisch, noch durch den Dampfstrahl, noch auch auf elektrischem Wege gelungen, sichere Anzeichen von Zerstäubung fester Körper durch Licht zu erhalten; findet solche Zerstäubung statt, so könnte sie nur im Weggehen einzelner Atome bestehen, in einer Gesamtmenge, welche bei erreichbaren Lichtintensitäten selbst spektralanalytisch unmerklich bleibt. Es erscheint danach fraglich, ob die von dem einen von uns[13]) und später auch von anderer Seite beobachteten Oberflächenänderungen durch Licht, deren nächstliegende Erklärung Zerstäubung war, nicht ganz oder doch zum Teil in anderer Weise gedeutet werden müssen. Auch ob die von Herrn H. Dember beobachteten lichtelektrischen Kanalstrahlen eine direkte Zerstäubung der Kathode durch das Licht zum Ursprung haben, muß noch dahingestellt bleiben. Unter Mitwirkung von Dampfresiduen könnte die Entstehung der von Herrn Dember beobachteten positiven Strahlen wohl aus bekanntem erklärt werden. Man würde Kathodenzerstäubung unter Mitwirkung des Dampfresiduums annehmen können, wie sie auch sonst bei Gasentladungen zu beobachten ist, oder aber auch direkte, trägerbildende Wirkung des Lichtes auf das Dampfresiduum, entsprechend der sehr großen lichtelektrischen Empfindlichkeit von Dampfspuren, welche wir früher konstatiert haben."

Schließlich kommt Lenard in einer späteren Abhandlung[14]) auf das Problem wieder zurück und schreibt:

„Für die früher beobachteten und als Zerstäubung gedeuteten Effekte bietet sich für jetzt folgende Erklärung: Die Trübungen und sonstigen Oberflächenänderungen wären als Beschläge aufzufassen, herrührend von dem durch das Licht in der Luft erzeugten Staube (Nebelkernen), der sich am meisten dicht an einer reflektierenden Oberfläche bilden muß, wo die Lichtintensität nahe verdoppelt ist und dann dort sich auch absetzen kann. (Ein Hinüber-

greifen des Beschlages auf die Umgebung der belichteten Stellen ist dabei zu erwarten und entspräche der Beobachtung, daß belichtetes Kupfer nach unbelichtetem Silber hinübergewandert sei.)"

Es kann somit festgestellt werden, daß eine Zerstäubung von Metallen im Vakuum oder Gasen unter Einwirkung des Lichtes nicht beobachtet worden ist.

Sämtliche dieser Untersuchungen haben das Verhalten der Metalle in Gasen behandelt. Svedberg hat dagegen gefunden[15], daß bei der Bestrahlung von Metallen in Kontakt mit einer Flüssigkeit kolloide Lösungen der Metalle entstehen können. Svedberg führte dieses Phänomen auf chemische Vorgänge zurück, sprach aber, gerade mit Rücksicht auf die oben besprochenen Untersuchungen, die Möglichkeit einer direkten Zerstäubung aus. Diese Annahme wurde auch von Masamichi Kimura[16], der die Versuche Svedbergs wiederholte und erweiterte, aufgenommen. Wie ich aber auf anderer Stelle gezeigt habe[17], ist dieses Phänomen ganz und gar auf chemische Reaktionen zurückzuführen: Eine Auflösung des Metalles als Verbindung durch Oxydation (wobei die erhaltenen Verbindungen, Oxyde oder Hydrate, ihrer Schwerlöslichkeit zufolge als Kolloide oder Suspensionen auftreten können) und dann eventuell eine Ausfällung des Metalles als Kolloid aus dieser Verbindung durch Reduktion (Silber). Diese beiden Reaktionen kommen durch die Bildung gewisser Verbindungen im Dispersionsmittel (H_2O_2, H_2) zustande. Die Reaktionen werden außerdem vom Lichte kräftig beschleunigt.

Bei Bestrahlung der Metalle in einer Flüssigkeit findet also in gewissen Fällen wohl eine Kolloidbildung auf chemischem Weg, aber keine direkte Zerstäubung statt.

Eine direkte Lichtzerstäubung bei Metallen ist also weder im Vakuum oder Gasen noch in Flüssigkeiten beobachtet worden.

Vorgänge, bei denen die belichtete Substanz eine Strukturänderung erleidet.

Gehen wir zu dieser Gruppe von Vorgängen über, so finden wir, daß dispergierende Wirkungen des Lichtes wohl beobachtet worden sind (z. B. bei Jodsilber), wenn auch weniger allgemein

als in der Literatur angegeben wird. Es tritt dabei unter der Einwirkung des Lichtes eine Strukturänderung der Substanz und damit eine Oberflächenvergrößerung (Dispersion) ein. Diese Vorgänge sind hauptsächlich bei nichtmetallischen Substanzen beobachtet worden.

Eine derartig zerstäubende Wirkung des Lichtes auf die photographische Schicht wird auch von mehreren Forschern zur Erklärung der Entstehung und Konstitution des latenten Bildes angenommen (R. Luther[18]), Lüppo-Cramer[19]), W. Bancroft[20]), M. Andresen[21]) u. a.).

Besonders Lüppo-Cramer hat sich sehr viel mit dieser Frage beschäftigt und nimmt eine rein mechanische Zerstäubung der Silberhaloide in der Gelatineschicht im Lichte an. Er schreibt sogar: „Danach ist also die Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte heute keine bloße Theorie mehr, sondern eine bewiesene Tatsache."

Ohne irgendeiner der modernen Theorien über das latente Bild einen Vorzug zu geben, werde ich diese Zerstäubungstheorie und besonders die Beweise Lüppo-Cramers einer näheren Prüfung unterwerfen, weil die übrigen Forscher sich hauptsächlich auf seine Resultate stützen. Ich werde dabei seiner zusammenfassenden Darstellung „Das latente Bild" (Knapp, Halle, 1912) folgen.

Lüppo-Cramer hebt zuerst die oben besprochenen Untersuchungen von Lenard und Wolf, sowie die Untersuchungen Svedbergs und die Hypothese Bredigs hervor. Diese müssen ja aber jetzt meinen obigen Auseinandersetzungen zufolge als Stütze einer derartigen Zerstäubungstheorie abgelehnt werden.

Als „besonders wertvolles Material zur Stütze der Tatsache, daß die heterogensten Körper durch strahlende Energie nicht nur chemisch, sondern auch mechanisch („in ihrem Dispersitätsgrad", wie die neuere Kolloidchemie sagt) verändert werden können", hebt Lüppo-Cramer die Resultate Doelters[22]) hervor und fügt hinzu:

„Es genüge die Angabe, daß nach den Forschungen Doelters ebenso oft eine Änderung des Dispersitätsgrades der verschiedensten Körper als eine chemische Zersetzung anzunehmen ist, besonders bei der Einwirkung des Radiums der ultravioletten Strahlen wie auch der Röntgenstrahlen."

Diese Bemerkung ist freilich völlig richtig, aber wenn man darauf Rücksicht nimmt, daß diese Änderungen des Dispersitätsgrades immer in derselben Richtung gehen und

zwar dispersitätsvermindernd (kondensierend) sind, geht ja daraus hervor, daß diese Tatsachen für die Theorie Lüppo-Cramers nicht nur keine Stütze sind, sondern ihnen vielmehr geradezu widersprechen!

Ferner gibt Lüppo-Cramer zu, daß ein direkter Beweis für eine mechanische Veränderung der Silberhaloide durch das Licht in den heute gebräuchlichen Gelatineschichten nicht geliefert werden konnte, meint aber, daß er auf einem Umweg zu dem sicheren Nachweis einer durch das Licht erfolgenden mechanischen Zerteilung des Bromsilbers in den modernen Trockenplatten gelangt sei.[23])

Es handelt sich dabei um das durch Tageslicht „entwickelte" latente Bild der Röntgenstrahlen, sowie der Radiumstrahlen und des ultravioletten Lichtes.

Wenn das latente Bild dieser Strahlen dem Tageslicht direkt ausgesetzt wird, tritt das Bild als ein — zuweilen schwach gefärbter — Schatten auf hellerem Grunde hervor, und das Bild heißt „lichtentwickelt". Die Platte wird also nicht in dem gewöhnlichen Sinne entwickelt, sondern nur nach der ersten Exposition dem Tageslicht direkt ausgesetzt. Diese Erscheinung wurde von Zehnder[24]), Villard[25]), Luther und Uschkoff[26]) beobachtet aber nicht erklärt. Lüppo-Cramer fand nun, daß die Reaktionsfähigkeit des lichtentwickelten Röntgenbildes gegenüber einem Oxydationsmittel eine andere war, und zwar größer als die einer nur belichteten Platte ist. Für diese Änderung der Reaktionsfähigkeit gibt er dann folgende Erklärung: Die Vergrößerung der Reaktionsfähigkeit ist auf eine Vergrößerung der Oberfläche des Bromsilbers zurückzuführen, und diese soll durch eine von den Röntgenstrahlen hervorgerufene Zerstäubung zustande kommen.

Da nun diese Tatsache als Beweis der Zerstäubung dienen soll, erhebt sich sogleich die Frage, ob sich diese Änderung der Reaktionsfähigkeit denn nicht auf andere Weise erklären läßt. Selbstverständlich ist dies aber der Fall. Eine rein chemische Umwandlung des Bromsilbers — es mag sich dabei um Bildung einer neuen Modifikation, Entstehung verschiedener Subhaloide oder Ausreduktion von verschieden dispersem metallischem Silber handeln — kann ja auch die Reaktionsfähigkeit vollständig verändern und die Beobachtungen Lüppo-Cramers erklären.[27]) Diese Tatsachen können deswegen nicht als Stütze der Zerstäubungstheorie aufgestellt werden.

Später hat Lüppo-Cramer[28]) noch mehrere Versuche über die „Reaktionen des photographischen Zerstäubungsbildes" mitgeteilt. Kräftig belichtete Bromsilbergelatineplatten, die also Strukturänderungen erlitten haben sollten, wurden einerseits mit Ammoniak entwickelt, andererseits nur dem Ammoniakdampf ausgesetzt und gaben dabei verschiedene Resultate. Im ersten Fall wurde ein gewöhnliches Bild erhalten, im letzten Fall wurde nur eine Strukturänderung in der Gelatineschicht hervorgerufen und diese war verschieden bei den belichteten und unbelichteten Stellen. Diese Resultate werden dann einerseits durch die Annahme einer Lichtzerstäubung als bewiesene Tatsache erklärt; andererseits werden sie aber auch als Beweise der Zerstäubungstheorie angeführt! Auch hier handelt es sich also um Änderungen der Reaktionsfähigkeit und diese können ja dann, besonders mit Rücksicht auf die Größe der Lichtwirkung, gerade wie oben als das Resultat chemischer Umwandlungen in der Bromsilbergelatineschicht erklärt werden. Sie beweisen also auch nichts zugunsten seiner Theorie.

Außerdem sei bemerkt, daß die Frage nach der Reaktionsfähigkeit der belichteten Silberhaloide eine der schwierigsten dieses äußerst komplizierten Gebiets ist, und besonders bei den mit zwei Arten von Strahlen belichteten Systemen ist dies der Fall. Man darf deswegen aus einigen orientierenden Versuchen an diesen komplizierten und schwerdefinierten Systemen — den photographischen Platten — keine so umwälzenden und weitgehenden Schlüsse hinsichtlich ihrer Struktur ziehen.

Einige Versuche das Zerstäubungsphänomen direkt zu beobachten, werden von Lüppo-Cramer folgendermaßen beschrieben[29]): „Eine direkt erkennbare Veränderung der Struktur von Bromsilbergelatineplatten unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen usw. konnte ich nicht feststellen, doch hatte W. Scheffer die Liebenswürdigkeit, meine durch Licht entwickelten Röntgenbilder mikroskopisch zu untersuchen. Bei genügender Auflösung im Dunkelfeld erwies es sich zunächst als notwendig, die zu der Herstellung der Platten verwendete Gelatine zu reinigen, was ich durch Klärung der Gelatine mit Eiweiß bewerkstelligte. Unter diesen Umständen konnte Scheffer deutliche Anzeichen (!) einer durch die Röntgenstrahlen erfolgten Zersplitterung des Bromsilberkornes beobachten."

Hierzu sei bemerkt, daß es sich um ein äußerst kompliziertes mit verschiedenen Lichtarten kräftig belichtetes System handelte, wo auch chemische Wandlungen und damit sekundäre Struktur-

veränderungen hätten stattfinden können; daß außerdem mikro- und noch mehr ultramikroskopische Strukturuntersuchungen äußerst unsicher sind. Diese Tatsachen dürfen deswegen nicht als Beweise einer Zerstäubung hervorgehoben werden. Das negative Resultat bei der Einwirkung einer einfachen Strahlenart könnte ja ganz so gut als Beweis des Gegensatzes hervorgehoben werden.

Schließlich hebt Lüppo-Cramer die Untersuchungen Siedentopfs über Lichtreaktionen im Kardioid-Ultramikroskop hervor.[30]) Siedentopf beschreibt einen „Zerstäubungsvorgang“ an sehr verdünnten wäßrigen Lösungen von Benzopurpurin: „Man findet bei Betrachtung unter dem Kardioid-Ultramikroskop mit 1500facher Vergrößerung, daß sich vereinzelt im Sehfelde grüne Fäden von 1—2 μ und mehr Länge finden. Diese zerfliegen bei Belichtung sofort in zahllose kleine farblose Kügelchen, die schnell kleiner und kleiner werden, um darauf ganz zu verschwinden. Oft bleibt bei größeren Fädchen ein weißliches Gerüst von kleinerer Ausdehnung zurück, das sich im Lichte nicht weiter verändert. Im Dunkeln färben diese weißlichen Reste sich wieder mit Benzopurpurin grün an, wobei sie sich meistens merklich verlängern. Diese grünen Neubildungen von Benzopurpurin sind in mancher Beziehung flüssigen Kristallen ähnlich. Sie zerstäuben bei neuer Belichtung sofort wieder. Die Erscheinung tritt ebenfalls nur im intensiv beleuchteten Sehfelde auf und nicht bei rotem Lichte.“

Diese Erscheinung wird nun auch von Lüppo-Cramer als eine rein mechanische Lichtzerstäubung gedeutet. Da sie die einzige direkt beobachtete „Zerstäubung“ einer Substanz im Lichte ausmacht, ist sie von besonderem Interesse. Sie beweist aber nichts zugunsten einer „mechanischen“ Auffassung, weil sie auch durch die Bildung eines löslichen im Dunkeln instabilen Reaktionsproduktes durch chemische Umwandlung erklärt werden kann.

Siedentopf hat dann auch die Einwirkung des Lichtes auf Bromsiber im Kardioid-Ultramikroskop untersucht, und Lüppo-Cramer bemerkt, „daß Siedentopf die Zerstäubung des Bromsilbers innerhalb einer Gelatineemulsion direkt beobachten konnte.“

Eine nähere Prüfung der Untersuchung Siedentopfs gab aber zu erkennen, daß er nur eine Veränderung der Silberhaloidteilchen hinsichtlich ihrer Farbe und Lichtstärke beobachtete, und in keinem Fall irgendeine Dispersitätsvergrößerung oder Zerstäubung.



Die Teilchen wurden also nicht in ihrer Struktur verändert und dies ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, daß ja hier eben die vereinzelten Partikeln der Emulsion zu direkter Beobachtung während der Lichtwirkung gelangten, weshalb zu erwarten wäre, daß eine eventuelle Lichtzerstäubung deutlich auf der Bildfläche erscheinen würde. Besonders sei bemerkt, daß auch Versuche mit einer Jodsilberemulsion negative Resultate gaben. Hier wäre ja vor allem ein derartiger Vorgang zu erwarten. Diese Resultate Siedentopfs sind also nicht nur als Stütze einer Zerstäubungstheorie zu verwerfen; sie widersprechen sogar direkt einer derartigen Annahme, besonders bei den photographischen Vorgängen.

Von den Beweisen, die Lüppo-Cramer zur Stütze seiner Theorie vorbringt, bleibt also nur noch die bekannte Zersplitterung des Jodsilbers im Lichte übrig.

Dieses interessante Phänomen, von Donné entdeckt[31]) und später von Schulz-Sellack[32]), Scholl[33]) und Lüppo-Cramer[34]) studiert, kommt hauptsächlich in zwei Fällen deutlich zum Vorschein:

Wenn Jodsilberkristalle dem Lichte ausgesetzt werden, zerfallen sie schnell zu Pulver.

Eine mit Jod geräucherte Silberplatte erleidet durch Licht eine Änderung der Struktur, indem die vorher feste Schicht sich als Pulver abreiben läßt.

Schulz-Sellack und Lüppo-Cramer erklären diese Zersplitterung als einen rein mechanisch-physikalischen Vorgang.

Nach Scholl laufen bei der Belichtung des Jodsilbers mehrere Vorgänge nebeneinander her. Das gewöhnliche Jodsilber wandelt sich im Lichte zunächst in eine andere Form um. Zwischen den beiden Formen, die ineinander löslich sein sollen, besteht im Lichte wahrscheinlich ein je nach der Wellenlänge und Intensität des Lichtes wechselndes Gleichgewicht.

Eine derartige Modifikationsumwandlung im Lichte wird auch im allgemeinen zur Erklärung dieser Phänomene angenommen.[35]) Sie stimmt auch gut mit bekannten Tatsachen überein, z. B. die Umwandlung des monoklinen Schwefels in amorphen, sowie des gelben Phosphors in roten bei Belichtung.[36]) Die Zerstäubung wird folgendermaßen verständlich. Die verschiedenen Formen (Modifikationen) einer Substanz haben fast immer verschiedene spezifische Volumina und bei der Modifikationsumwandlung kann also eine

Änderung des Volumens mit darauffolgendem Zerfall oder Auflockerung stattfinden.

Von besonderem Interesse für die Zerstäubung des Jodsilbers sind die folgenden Bemerkungen von Schulz-Sellack[37]): „Die Gegenwart einer kleinen Menge von freiem Jod ist für den Vorgang der mechanischen Veränderung des Jodsilbers nötig; durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Räuchern mit schwefliger Säure oder Baden mit jodabsorbierenden Substanzen, wird die Empfindlichkeit für diese Veränderung fast aufgehoben, durch wiederholtes Räuchern mit Jod aber immer wieder hergestellt."

„Es ist bemerkenswert, daß die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze, die Aufhebung der Kohäsion der Moleküle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molekülen, am geringsten ist."

Außerdem fand er, daß eine Kollodiumschicht das Zerstäubungsphänomen beeinträchtigte. Lüppo-Cramer fand dies auch bei den übrigen organischen Kollodien: Dextrin, Gummiarabikum und Gelatine. Diese Einwirkung zeigte sich als eine sehr große[38]):

„Schon die minimale Schicht, die durch Übergießen mit einer 0,01 $^0/_0$igen Gelatinelösung und nachfolgendes Abschleudern der Lösung und Eintrocknen auf der Jodsilberschicht verblieb, äußerte sich derart, daß erst nach einer halbstündigen Belichtung im Tageslicht eine schwache Trübung des Jodsilbers eintrat, während unter gleichen Verhältnissen die nicht übergossene Schicht schon nach 10 Minuten vollständig getrübt und gänzlich abreibbar war."

Diese Überzüge beschleunigten auch positiv die chemische Zersetzung.

„Während die durch vollständige Jodräucherung von Silberspiegeln gewonnenen Schichten so außerordentlich unempfindlich gegen die durch Quecksilberdampf oder Hervorrufung z. B. mit dem Metolsilberverstärker nachweisbare chemische Lichtwirkung sind, daß Schultz-Sellack die „photographische Empfindlichkeit" solcher Platten geradezu verneint, erhält man auf den mit Dextrin, Gummi oder Gelatine überzogenen Schichten schon nach relativ kurzen Expositionen entwickelbare Bilder."

Schultz-Sellack erklärte die Wirkung des Jods dadurch, daß dieses der chemischen Veränderung entgegenwirkte, die Rolle der Überzüge wäre dagegen rein mechanisch, indem sie die Teilchen hindern sollten, einen größeren Raum einzunehmen.

Scholl, der eine mit dem Jod analoge Wirkung des Sauerstoffs fand, deutete im Gegensatz zu Schultz-Sellack die Rolle dieser Substanz nicht nur als eine Entgegenwirkung auf die chemische Veränderung, sondern auch als eine positiv katalytische auf die Modifikationsumwandlung (vgl. die Rolle des Jods bei dem Übergang des gelben Phosphors in roten und des Zinnchlorids bei der Modifikationsumwandlung des metallischen Zinns). Die Überzüge sollen nach Scholl dadurch hindernd wirken, daß sie den Sauerstoff fernhalten, der bei diesem Vorgang katalytisch wirken soll.

Lüppo-Cramer glaubte nun eine Entscheidung dieser Fragen durch folgende Versuche zu erzielen[39]: „Es zeigt sich, daß die Zerstäubung des bindemittelfreien Jodsilbers auch durch Übergießen der Schicht mit einer 1 %igen alkoholischen Silbernitratlösung (dann trocknen!) vollständig verhindert und statt dessen die chemische, durch die Entwicklung mit Quecksilberdampf oder naszierendem Silber nachweisbare chemische Zersetzung im Lichte eingeleitet wird. Die mechanische Zerteilung des Jodsilbers wird also hier durch ein Mittel verhindert, das wohl in keiner Weise besonders geeignet ist, den Sauerstoff auszuschließen, wie man es unter Zugrundelegung der Schollschen Hypothese annehmen sollte. Auch ein anderer Versuch spricht durchaus zugunsten der Erklärung Schultz-Sellacks. Übergießt man einen jodierten Silberspiegel mit einer Schicht von Kollodium, dem man freies Jod zugesetzt hat, so wird auch hierdurch die Trübung des Jodsilbers fast völlig verhindert. Würde die Schollsche Annahme zutreffen, daß der Überzug von Kollodium usw. die Zerstäubung nur dadurch verhindert, daß er den vermeintlich katalytisch wirkenden Sauerstoff fernhält, so würde die Beimischung von freiem Jod, das nach Scholl noch stärker katalytisch wirken sollte als der Sauerstoff, doch einen Ersatz für den abgehaltenen Sauerstoff liefern müssen. Es scheint mir hieraus hervorzugehen, daß die Schultz-Sellacksche Erklärung die richtige ist, daß nämlich die Überzüge von Kolloiden rein mechanisch die Teilchen an der Trennung und Volumvergrößerung hindern."

Es ist aber nicht richtig, so weitgehende Schlüsse aus diesen Versuchen zu ziehen. Sie zeigen überhaupt nur, daß die schützende Wirkung der Schichten äußerst stark ist, so stark, daß die Strukturänderung sogar bei Anwesenheit der Katalysatoren (Jod und Sauerstoff) verhindert wird.

Außerdem muß bemerkt werden, daß die Auffassung dieses Vorgangs durch Lüppo-Cramer als eines mechanisch-physikalischen gar nichts über den Mechanismus desselben aussagt. Zunächst ist eine direkte mechanische Wirkung des Lichtes ein ganz neues und vereinzeltes Phänomen und außerdem wird die Rolle des Jods und des Sauerstoffs bei einem derartigen physikalischen Vorgang außerordentlich schwerverständlich.

Kehren wir dagegen zur Auffassung des Vorgangs als Modifikationsänderung zurück, so finden wir, daß alles damit erklärt oder jedenfalls in Übereinstimmung mit unseren übrigen Kenntnissen gebracht werden kann. Derartige Wirkungen des Lichtes sind, wie oben erwähnt, schon früher bekannt. Die Wirkung des Jods und Sauerstoffs auf die durch das Licht hervorgerufene Modifikationsumwandlung ist demgemäß eine beschleunigend katalytische.

Wahrscheinlich findet die Umwandlung auch bei Anwesenheit einer schützenden Schicht statt. Diese kann jedenfalls die Volumenvergrößerung nicht verhindern, denn die Volumenänderung bei einer derartigen Umwandlung wird von einem außerordentlich großen Druck begleitet. Betrachten wir aber die Strukturänderung als sekundär, einen die Umwandlung und Volumenänderung begleitenden Zerfall, so wird es leicht verständlich, daß ein Überzug von Gelatine und dergleichen diese Erscheinung stark beeinträchtigen muß. Seine Einwirkung kann einfach als die eines Bindemittels betrachtet werden.

Es sei schließlich hervorgehoben, daß der Vorgang auch eine rein chemische Umsetzung unter Aufnahme des notwendigen Sauerstoffs oder Jods sein kann. Auf diese Frage kann hier nicht eingegangen werden. In jedem Fall kann aber festgestellt werden, daß eine chemische Auffassung des Vorgangs der physikalischen vorzuziehen ist.

* * *

Als Zerstäubungswirkungen des Lichtes werden schließlich zuweilen mehrere Reaktionen gedeutet, welche an der Oberfläche verschiedener Körper stattfinden.

Die durch das Licht hervorgerufenen Veränderungen kommen aber nicht direkt zum Vorschein, sondern werden indirekt nachgewiesen, indem sie durch eine Hervorrufung sichtbar gemacht werden. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die

vom Licht getroffenen Punkte die Fähigkeit erhalten, Dämpfe auf sich zu kondensieren.

Zu diesen Erscheinungen gehören z. B. die Daguerreotypie; das Phänomen steht also mit den oben besprochenen Veränderungen des Jodsilbers in nächster Verbindung. Außerdem seien die von Moser entdeckten und von Waterhouse näher studierten „Hauchbilder" erwähnt, die an einer großen Reihe Substanzen auftreten (Silber, Kupfer, Glas, Schwefel usw.).[40]) Diese übrigens sehr interessanten Erscheinungen sind aber bis jetzt sehr wenig aufgeklärt, besonders weil sie ja nur indirekt (durch Hervorrufung) zugänglich sind, und dürfen deswegen nicht ohne weiteres als mechanische Zerstäubung gedeutet werden. Sie können auch durch die Annahme einer chemischen Reaktion (es sei an die Bedeutung des Luftsauerstoffs bei den Versuchen Waterhouses erinnert), einer Modifikationsumwandlung, einer erzeugten Potentialdifferenz usw. gedeutet werden.[41]) Zugunsten einer Zerstäubungstheorie beweisen diese Tatsachen jedenfalls nichts.

Damit sind aber sämtliche von Lüppo-Cramer angeführte Beweise einer „mechanisch-physikalisch zerstäubenden Wirkung des Lichtes" weggefallen, und wir können feststellen:

Eine rein mechanisch-physikalische Lichtzerstäubung (Strukturänderung) ist also auch bei nichtmetallischen Substanzen nicht nachgewiesen worden.

Die Strukturänderungen, welche in gewissen Fällen z. B. bei Jodsilber im Lichte stattfinden, werden am einfachsten als Resultat einer chemischen Umwandlung (Modifikationsänderung) gedeutet.

Die „Lichtzerstäubung" in der photographischen Schicht.

Wie schon erwähnt, wird die Annahme einer Lichtzerstäubung hauptsächlich gemacht, um die Entstehung des latenten Bildes zu erklären. Besonders Lüppo-Cramer hat die Meinung ausgesprochen, daß die mechanische Zerstäubung und die chemische Umwandlung in der photographischen Schicht nebeneinander hergehen und zum latenten Bilde führen. Der vorstehenden Untersuchung gemäß ist aber die Annahme eines „mechanischen" Vorgangs ganz zu verwerfen und als Stütze der Annahme einer Zerteilung überhaupt bleibt nur die als chemische Reaktion zu deutende Jodsilberumwandlung. Aus dieser Erscheinung darf aber

nicht ohne weiteres auf einen ähnlichen Vorgang in der photographischen Schicht geschlossen werden. Lüppo-Cramer hebt ja selbst hervor, daß „ein direkter Beweis für eine mechanische Veränderung der Silberhaloide durch das Licht in den heute gebräuchlichen Gelatineschichten nicht geliefert werden konnte."

Dazu kommen noch die folgenden Tatsachen:

I. Eine Strukturänderung im Lichte ist nur bei Jodsilber und weder bei Brom- noch bei Chlorsilber beobachtet worden.

Schulz-Sellack, der allein die letztgenannten Stoffe näher untersucht hat, fand, daß Brom- und Chlorsilberkristalle nur trüb wurden und ihren Glanz verloren, währenddem die Jodsilberkristalle schnell zu Pulver zerfielen. Auch die Auflockerung der durch Räucherung einer Silberplatte mit Joddampf erhaltenen Jodsilberschicht ist weder bei Brom noch bei Chlor beobachtet worden.

II. Die zerstäubende Wirkung des Lichtes (am Jodsilber) wird, wie oben erwähnt, von Bindemitteln und halogenabsorbierenden Mitteln außerordentlich beeinträchtigt.

Schon durch Übergießen des Jodsilbers mit einer 1 %igen alkoholischen Silbernitratlösung konnte die Zerstäubung verhindert werden, und ein Überzug einer 0,01 %igen Gelatinelösung konnte nach Eintrocknen die Wirkung fast aufheben. In der gewöhnlichen photographischen Gelatineemulsion, in der das Silberhaloid in Gelatine sogar eingebettet ist und chemische Sensibilatoren im allgemeinen vorhanden sind, muß dies um so mehr der Fall sein.

III. Die für eine Strukturänderung am Jodsilber erforderliche Lichtmenge ist von einer ganz anderen Größenordnung (und zwar ungeheuer viel größer) als die zum Erzeugen eines latenten Bildes notwendige.

Da nun sämtliche dieser Umstände bei dem Entstehen des latenten Bildes in der gewöhnlichen Bromsilbergelatineschicht mitwirken, können wir a fortiori feststellen, daß eine Zerstäubung (Strukturänderung) der Silberhaloide durch Licht in der photographischen Schicht bei normaler Lichtwirkung mit größter Wahrscheinlichkeit nicht stattfindet, und also keine Bedeutung für das Entstehen des latenten Bildes haben kann.

Dagegen scheint die Annahme einer Modifikationsumwandlung der Silberhaloide, ohne aber wegen der Anwesenheit der Bindemittel zu einer Strukturänderung und Oberflächenvergrößerung zu führen — was Lüppo-Cramer aber als die Hauptsache auffaßt — ganz gut möglich.

Zusammenfassung.

Es wurden die Gründe, welche zu der Annahme einer „zerstäubenden" Wirkung des Lichtes geführt haben, näher geprüft.

Es ergaben sich folgende Resultate:

I. Bei Metallen im Vakuum oder in Gasen findet keine Zerstäubung statt. Bei Metallen in Flüssigkeiten findet in gewissen Fällen Kolloidbildung statt, aber nur auf chemischem Wege.

Bei nichtmetallischen Substanzen findet in einigen wenigen Fällen eine Strukturänderung statt. Diese wird aber am einfachsten als das Resultat chemischer Umwandlungen gedeutet.

Eine wahre „Lichtzerstäubung" existiert also nicht!

II. In der gewöhnlichen photographischen Schicht sind Strukturänderungen bei der Lichtwirkung nicht nachgewiesen worden, und sind außerdem als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Die auf der Annahme einer Lichtzerstäubung beruhenden Erklärungen des latenten Bildes (besonders der lichtentwickelten Bilder und der Umkehrungserscheinungen) sind deswegen zu verwerfen.

Literatur.

1) Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß d. Kolloidchemie. Leipzig 1909. 302.

2) Wo. Ostwald, l. c.; Svedberg, Kolloid-Zeitschr. **6.** 129. Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **6.** 7 u. a.

3) Ann. d. Physik (3) **37.** 445. 1889.

4) Ann. d. Physik (3) **40.** 162. 1890.

5) Ann. d. Physik (4) **2.** 350. 1890.

6) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 1899. 1649.

7) Arch. f. wiss. Photogr. **1.** 40.

8) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **9.** 749. 1947.

9) Phys. Zeitschr. **9.** 894. 1908.

10) Ann. d. Physik (4) **20.** 403. 1908; **30.** 133. 1909.

11) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **14.** 246. 1912; Diss. Berlin 1911. Vgl. Ref. Kolloid-Zeitschr. **15.** 136.

12) Heidelb. Akad. d. Wiss. (Mat.-Naturw.) 2. A. **16.** 25. 1911.

13) Ann. d. Physik (3) **37.** 445. 1889.

14) Heidelb. Akad. d. Wiss. (Mat.-Naturw.) 2. A. **24.** 53.

15) Kolloid-Zeitschr. **6.** 129. 1910.

16) Mem. Coll. Science a. Engin., Kyoto. V. **6.** 253. 1913; Ch. Zentralbl. 1914, I, **97.** 109.

17) Kolloidchem. Beihefte **7.** 110.

18) Phot. Rundschau. 1910, 221; Eders Jahrb. 1911. 455.

19) Kolloid-Zeitschr. **6.** 7; **7.** 42; **10.** 295; **11.** 74. Phot. Korresp. 1910, 271, 374; 1912, 524; 1913, 561; „Das latente Bild“, Halle, 1911.

20) Brit. Journ. of Phot. 1912, 881; Eders Jahrb. 1913, 361.

21) „Das latente Lichtbild“, Halle, 1913.

22) „Das Radium und die Farben“, Dresden 1910.

23) l. c. 8.

24) Ann. d. Physik, 1903, 413.

25) "Les Rayons X et la photographie", Paris 1900.

26) Phys. Zeitschr. **4.** 866.

27) Vgl. M. Volmer und K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14.** 1. 1914.

28) Kolloid-Zeitschr. **10.** 295; Phot. Korresp. 1912, 524.

29) l. c. 20.

30) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **12.** 44. 1910.

31) Compt. rend. **9.** 376.

32) Ann. d. Physik **143.** 439. 1871.

33) Arch. f. wiss. Photogr. **1.** 241.

34) Kolloid-Zeitschr. **6.** 7; **7.** 42; **10.** 295; Das latente Bild, 4ff.

35) Eder, Photochemie, 120—122.

36) Eder, Photochemie 94, 95.

37) Ann. d. Physik **143.** 442. 444. 1871.

38) l. c. 14.

39) l. c., 13.

40) Eder, Photochemie 117ff.

41) Nach der Auffassung Eders sind diese Vorgänge sowie die oben besprochene Lichtwirkung an Jodsilber als „molekulare Veränderungen“ zu deuten.

Upsala, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 10. März 1915.)



Über die Fluoreszenz von Schwefel-, Selen- und Tellurdampf.

Von

D. Diestelmeier.

Mit 7 Figuren im Text und einer Tafel.

In der letzten Zeit ist die Zahl der fluoreszierenden Gase und Dämpfe beträchtlich vermehrt worden. Neben einer Reihe organischer Verbindungen, es sind dies hauptsächlich die Dämpfe von Benzol und dessen Derivaten, und Metalldämpfen, wie Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Quecksilber und anderen mehr, ist vor allem die Fluoreszenz des Jods und Broms näher untersucht worden. Es zeigte sich dabei, daß alle fluoreszierenden Gase und Dämpfe starke selektive Absorption besitzen entweder in Form von Absorption in den Linien eines Serienspektrums, z. B. Natrium und Quecksilber, oder in Form von Absorption in den Banden eines in Linien auflösbaren Bandenspektrums, z. B. Natrium und Jod. Ob beide Arten von Fluoreszenz miteinander verknüpft sind, oder ob man sie als verschieden unterscheiden muß, ist wohl noch nicht sicher festgestellt. Die Wahrscheinlichkeit geht dahin, daß beide Arten von Absorption wesentliche Unterschiede aufweisen. Jedenfalls liegt begründeter Anlaß vor anzunehmen, daß alle Arten selektiver Absorption mit Fluoreszenz verbunden sind, sofern eben die Absorption in einem Linien- oder einem in Linien auflösbaren Bandenspektrum erfolgt.

Diese Annahme veranlaßte mich, eine Reihe von selektiv absorbierenden Dämpfen auf Fluoreszenz hin zu untersuchen. Ich richtete mein Augenmerk dabei zunächst auf solche Dämpfe, bei denen zugleich die Absorption als Funktion der Temperatur bzw. der Dampfdichte bekannt ist, um auf diese Weise Anhaltspunkte für die Zuordnung der Fluoreszenz zu einer Molekülgattung zu gewinnen. Vorversuche hatten bei den Elementen Schwefel, Selen und Tellur sogleich Erfolg. Über die in ihnen gewonnenen Resultate hat Herr Konen im vorigen Jahre bereits in seinem Buche: „Leuchten der Gase und Dämpfe“ kurz berichtet. Auch bei einigen anderen Dämpfen wurden positive Resultate erzielt.

Nachdem meine Untersuchungen bereits in der Hauptsache fertiggestellt waren, erschien eine Mitteilung von Herrn Steubing

über den gleichen Gegenstand.[1]) Herr Steubing hatte offenbar ohne Kenntnis der Mitteilung in dem Buche von Herrn Konen ebenfalls die Fluoreszenz der in der Überschrift genannten Dämpfe gefunden. Dies veranlaßt mich nunmehr, meine Ergebnisse aus den Untersuchungen über die Fluoreszenz von Schwefel-, Selen- und Tellurdampf ausführlich mitzuteilen. Es wird weiterhin bemerkt werden, in welchen Punkten die Ergebnisse des Herrn Steubing mit den meinigen übereinstimmen.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen benutzte ich im Handel käuflichen, als chemisch rein bezeichneten Schwefel, sowie als purissimum von Kahlbaum Berlin bezogene Proben von Selen und solche von Tellur, die ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Ley verdanke und die sich durch einen großen Reinheitsgrad auszeichneten. Späterhin standen mir noch Proben von Tellur zur Verfügung, die ursprünglich für andere Untersuchungen bestimmt waren. Die Versuche sind vorwiegend mit dem ersten Präparat durchgeführt, aber auch die Verwendung des zweiten führte zu denselben Ergebnissen, wie hin und wieder gemachte Stichproben zeigten.

Die Verdampfung der Elemente wurde zunächst in Kugeln aus Hartglas von 4—5 cm Durchmesser vorgenommen, die Gefäße wurden mit kleinen Mengen der betreffenden Substanz beschickt und mit Bunsenbrennern erhitzt. Nur Schwefel ließ sich auf diese Weise verdampfen. Der Siedepunkt der anderen Elemente liegt bei Atmosphärendruck weit oberhalb des Schmelzpunktes von Glas. Bei dem Versuche, Tellur so zu verdampfen, wurde das Glasgefäß eher plastisch, bevor überhaupt nur eine Schmelzung der Substanz eingetreten war. Der Schwefeldampf wurde bis etwa 600^0, bei welcher Temperatur Hartglas weich wird, erhitzt. Er zeigte um diese Tempe ratur hellbraune Färbung und starke Absorption um Blau und Violett Bestrahlt wurden die Dämpfe mit den verschiedensten Lichtquellen, mit Sonnenlicht und dem Licht des elektrischen Bogens und Funkens. Das Sonnenlicht wurde mit Hilfe eines Heliostaten durch eine Öffnung in der Verdunkelungsvorrichtung in das Arbeitszimmer reflektiert. Die elektrischen Lichtbögen brannten in einem Kasten mit Wänden aus Asbestpappe bei einer Spannung von 220 Volt mit den verschiedensten Stromstärken, die bis zu 40 Ampere gesteigert wurden. Neben den Metallbögen, Eisen, Quecksilber, Kupfer, Zink, Messing, Aluminium und Silber habe ich den Kohlebogen und einige durch Verdampfung von Metallsalzen in der unteren Kohle des Bogens,

die Anode war, wie Uran-, Molybdän-, Titan- und Vanadiumverbindungen erzeugte Bögen benutzt. Die Energie für die Funkenentladungen lieferte die Wechselstromanlage des Instituts mit dem 10000 Volt-Transformator. Durch Einschalten einer passend gewählten Kapazität, so daß der Sekundärkreis mit dem Wechselstrom des Primärkreises in Resonanz war, ließen sich Entladungen von ganz besonderer Intensität erzielen. Der Funke selbst ging über zwischen Elektroden, wie man sie in Bogenlampen benutzt, da dünnere sich zu schnell erhitzten und wegschmolzen oder einen Wechselstrombogen entstehen ließen Ich habe im wesentlichen mit Entladungen zwischen Elektroden aus den vorgenannten festen Metallen operiert. Den Funken zwischen dünnen Aluminiumstäben habe ich auch unter Wasser übergehen lassen. Diese Art der Entladung zeigt im Ultraviolett kontinuierliches und ziemlich intensives Licht. Die Lichtstrahlen der Energiequellen wurden zunächst durch eine Glaslinse von 12 cm Brennweite konvergent gemacht, ihr Brennpunkt lag im Mittelpunkt des Glasgefäßes.

Unter Benutzung dieser Hilfsmittel trat im Schwefeldampf keine Spur von Fluoreszenz auf. Dieses negative Resultat konnte nun in der großen Dampfdichte seinen Grund haben oder darin, daß Glasgefäße und Glaslinsen verwandt wurden. Inwieweit der letzte Umstand störend wirkte, hätte am schnellsten durch Wiederholung der Versuche mit Quarzapparaten und Quarzlinsen festgestellt werden können. Indessen waren mir passende Quarzgefäße nicht so schnell zur Hand, und so habe ich denn zunächst Schwefeldampf von geringerer Dichte, d. h. überhitzten Dampf der Bestrahlung ausgesetzt. Der Dampf wurde nunmehr in Glaskugeln, die vollständig evakuiert waren, erzeugt. Die Kugeln, wiederum aus Hartglas, besaßen ein langes, etwa 3 mm weites Ansatzrohr, durch das die Substanz eingebracht wurde; zuvor waren die Gefäße mit Salpetersäure gehörig gereinigt worden. Zum Evakuieren der Kugeln, die durch eine Siegellackkittung mit der Pumpe in Verbindung standen, diente eine Toepler-Hagensche Quecksilberluftpumpe. Nach erfolgter Entlüftung wurde in ziemlich weiter Entfernung von der Kugel selbst abgeschmolzen.

Im Vakuum verdampft nun auch schon Selen bei Temperaturen, die Hartglasgefäße noch ganz gut aushalten. Die Erwärmung der Gefäße wurde folgendermaßen vorgenommen. Die Gefäßkugel wurde ziemlich stark erhitzt, dagegen wurde das äußerste Ende des Ansatzrohres, wohin die eingefüllten Mengen nach erfolgter Abschmelzung

des Gefäßes gebracht worden waren, langsam auf höhere Temperatur gebracht. Dabei destillierte ein wenig der Substanz in den vorderen Teil des Rohres über. Durch starkes Erhitzen der Stelle, wo das Destillat sich niedergeschlagen hatte, wurde etwas in die Kugel getrieben, die schon vor Beginn der Erwärmung in den Strahlengang einer Bogenlampe gebracht war. Der Selendampf zeigte unter diesen Bedingungen bei Bestrahlung mit dem Licht des Kohlebogens eine blaugefärbte Fluoreszenz, die bei weiterem Überdestillieren von Selen bis zu einem Maximum zunahm. In dem Augenblick, wo die Fluoreszenz nachließ, wurde die Erwärmung des Ansatzrohres unterbrochen und dieses nahe der Kugel abgeschmolzen. Nach dem Erkalten zeigten die Gefäßwände stellenweise einen schwachen braunen Anflug, ein Zeichen, daß die Dichte des fluoreszierenden Dampfes außerordentlich gering gewesen sein mußte.

Schwefeldampf widerstand auch jetzt noch allen Bemühungen, ihn zur Fluoreszenz anzuregen.

Nach Analogie mit den fluoreszierenden Elementen in der 1. Gruppe des periodischen Systems mußte es als sehr wahrscheinlich gelten, daß auch Schwefel und Tellur die Fähigkeit, unter geeigneten Umständen zu fluoreszieren, mit dem Selen teilten. In der Tat, in einem Glasgefäß aus ganz schwer schmelzbarem böhmischem Glase, wie man es zu Verbrennungsröhren gebraucht, gelang es, Tellurdampf, der in dieser Weise in ganz geringer Dichte hergestellt wurde, durch den Kohlelichtbogen grünblau zum Leuchten anzuregen. Von der Fluoreszenz der Alkalidämpfe ist bekannt, wie stark sie durch Verunreinigungen in den Metallen beeinflußt wird. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß das negative Resultat der Versuche, Schwefeldampf zur Fluoreszenz zu bringen, durch Verunreinigungen des als chemisch rein bezeichneten Materials bedingt sein konnte. So wurde denn der Schwefel nochmals durch Auflösen von ein paar Gramm in reinstem Schwefelkohlenstoff und Destillation im Vakuum folgendermaßen gereinigt. Ein langes Rohr von 0,5 cm Durchmesser wurde auf dem einen Ende zugeschmolzen und mit Schwefel bis zu etwa 4 cm angefüllt. Nach dem anderen Ende hin wurde es in Abständen von 8—10 cm verjüngt und unter Dazwischenschaltung eines **U**-förmigen Rohres, auf dessen Boden Schwefel zum Abfangen von Quecksilberdämpfen, die eventuell von der Pumpe herübergehen konnten, flüssig gehalten wurde, an die Luftpumpe angeschmolzen, wie beistehende Skizze zeigt.

Nachdem evakuiert war, trieb ich den Schwefel nacheinander

durch alle Kapillaren. Dabei wurde das letzte, zwischen zwei Verjüngungsstellen liegende Ende, in dem immer ein Rückstand von Schwefel verblieb, immer wieder abgeschmolzen. Das zweitletzte Destillat habe ich dann für meine Zwecke benutzt.

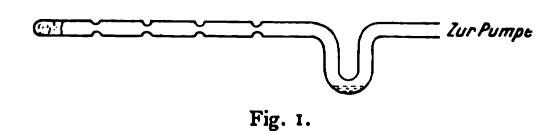


Fig. 1.

Der Erfolg, den ein Versuch mit dem so präparierten Schwefel, dessen Dampf in der beschriebenen Weise erzeugt und mit Eisenbogenlicht bestrahlt wurde, hatte, rechtfertigte die Annahme, daß die Reinheit des käuflichen, als rein bezeichneten Schwefels den an sie gestellten Ansprüchen nicht genügt hatte. Der Schwefeldampf zeigte eine schwache himmelblaue Fluoreszenz, die in ihrer Intensität stark zunahm, wenn an Stelle der Glaslinse eine solche aus Quarz gewählt wurde. Demnach liegt das Anregungsgebiet ziemlich weit im Ultraviolett. Eine detaillierte Untersuchung machte daher die Verwendung von Quarzgefäßen notwendig.

Um eine ungefähre Vorstellung von den erforderlichen Dampfdichten zu gewinnen, habe ich in Gefäße aus Hart- bzw. böhmischem Glas, deren Inhalt durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt worden war, abgewogene Mengen von Schwefel, Selen und Tellur gebracht und nach langem Tasten gefunden, daß bei einem Volumen von ungefähr 70 ccm die eingefüllten Mengen für Schwefel nicht größer als 1—2 mg sein, für Selen 3—4 mg nicht übersteigen dürfen und bei Tellur unter 2 mg bleiben müssen, wenn eine einigermaßen helle Fluoreszenz erzielt werden soll. Während dieser Untersuchungen hat es sich bei der Beobachtung der Tellurdampffluoreszenz zweimal ereignet, daß das Gefäß plötzlich einen Riß bekam und Luft eindrang, wie sich nachher beim Öffnen des Gefäßes zeigte. In dem Moment, wo der Sprung auftrat, schlug die grün-blaue Fluoreszenz plötzlich in eine gelbgrüne um, die jedoch nur ganz kurze Zeit sichtbar blieb. Da die eindringende Luft die Ursache dieser Erscheinung sein mußte, habe ich eine Reihe von mit der passenden Menge Tellur beschickten Gefäßen, in denen der Druck der beim Evakuieren zurückgelassenen Luft Bruchteile eines Millimeters bis zu mehreren Millimetern ausmachte, untersucht. Ich habe jedoch nicht die gelbgrüne Fluoreszenz wiederfinden können. Auch Tellurdioxyd, das sich gebildet haben konnte, habe ich dem Tellurdampf in Spuren

sowohl wie in größeren Mengen beigegeben. Es trat in den vollständig luftleeren Gefäßen immer wieder die blaugrüne Fluoreszenz auf, wenn auch stark gemindert. Die Annahme, daß Tellurdioxyd fluoresziere und daß seine eventuell gelbe Fluoreszenz mit der blaugrünen des reinen Tellurdampfes jene Färbung bewirkt haben könnte, wurde durch den negativen Ausfall meiner Versuche, TeO_2 zur Fluoreszenz zu bringen, hinfällig. Das Tellurdioxyd war durch Auflösen von Tellur in reiner Salpetersäure und Glühen der gebildeten tellurigen Säure H_2TeO_3 im Porzellantiegel dargestellt worden.

Noch empfindlicher gegen die Anwesenheit fremder Gase zeigt sich die Fluoreszenz von Selen und Schwefel. Irgendeine Farbenänderung, wie sie bei der Tellurfluoreszenz wie oben beschrieben auftrat, ist bei ihnen nie bemerkt worden. Bleiben z. B. Spuren von Luft in dem Gefäß zurück, in dem Schwefeldampf angeregt werden soll, so tritt dessen Fluoreszenz gar nicht auf.

Dagegen treten Farbenänderungen des Fluoreszenzlichtes in anderer Weise auf; von Einfluß auf die Farbe der Fluoreszenz ist die Wahl der anregenden Lichtquelle. Mit ihr ändert die Fluoreszenz auch ihre Intensität. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß bei Anregung des Dampfes zum Leuchten mit Lichtquellen, die im Ultraviolett sehr intensiv sind, auch der Farbenton der Fluoreszenz nach kürzeren Wellen hin verschoben erscheint. Über das Verhalten der Dämpfe gegenüber den verschiedenen Lichtquellen gibt folgende Tabelle Auskunft. Die Werte in der Rubrik „Intensität der Fluoreszenz" sind natürlich nur relativ zu nehmen. (Die Angaben beziehen sich auf Quarzgefäße. In Wirklichkeit sind diese Zahlenwerte erst im zweiten Teile dieser Arbeit, in dem die Untersuchungen über die Fluoreszenz mit verfeinerten Hilfsmitteln durchgeführt sind, gewonnen worden. Der Vollständigkeit halber gebe ich sie hier schon mit an, Tabelle I, S. 11.)

Groß sind, wie man der Tabelle entnimmt, diese Farbenunterschiede nicht. Dagegen sind die Intensitätsunterschiede viel auffallender.

Ein anderer Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und anregender Lichtquelle besteht darin, daß mit der Intensität der letzteren die Helligkeit der ersteren bis zu einem gewissen Grade zunimmt. Bei den betreffenden Versuchen nahm die Intensität des Fluoreszenzlichtes, ganz gleich, ob der Kohlebogen oder die Metallbogen in Anwendung kamen, mit Erhöhung der Stromstärke von 8 auf 15 Ampere zu, erst schneller, dann langsamer; darüber hinaus — ich bin bis zu

Tabelle I.

Element	Lichtquelle	Fluoreszenzfarbe	Intensität der Fl.
Schwefel	Sonne	—	—
	Eisenbogen	blauviolett	4
	Quecksilberbogen	blau	1
	Kupferbogen	blau	2
	Silberbogen	blau	2
	Aluminiumbogen	blau	1
	Messingbogen	blau bis hellblau	3
	Eisenfunke	blau	2
	Magnesiumfunke	blau	1
	Funke unter Wasser	—	—
	Kohlebogen	blau	eben wahrnehmbar
Selen	Sonne	blau	4
	Uranbogen	blau-weiß	4—5
	Uran-Molybdän-Titan-Vanadinbogen	blau-weiß	4—5
	Eisenbogen	blau-violett	3
	Messingbogen	blau-violett	2
	Kupferbogen	blau	1
	Aluminiumbogen	blau	1
	Quecksilberbogen	—	—
	Funkenentladungen	—	—
Tellur	Sonne	blau	?
	Uranbogen	blau-weiß	10
	Uran-Molybdän-Titan-Vanadinbogen	blau-weiß	10
	Kohlebogen	blau-grün	4
	Eisenbogen	blau	3
	Messingbogen	blau	2
	Kupferbogen	blau	2
	Quecksilberbogen	blau	1
	Funkenentladungen	—	—

Stromstärken von 40 Ampere gegangen — war keine Helligkeitszunahme mehr zu verzeichnen. Bei Bestrahlung der Dämpfe mit zwei Bogenlampen, die mit demselben Strom gespeist wurden und in entgegengesetzten Richtungen vom Gefäß so aufgestellt waren, daß die beiden Fluoreszenzkegel vollständig zur Deckung gelangten, nahm die Fluoreszenzhelligkeit bedeutend zu, und es scheint Proportionalität zwischen ihr und der Intensität des einfallenden Lichtes zu bestehen.

Die Anregung des Dampfes zur Fluoreszenz bei Bestrahlung mit dem Bogen geht in bemerkenswerter Weise vor sich insofern,

als nicht der ganze Bogen gleichmäßig wirksam ist. Die energischste Anregung geht von den Teilen des Bogens aus, die den Polen unmittelbar anhaften.

Der Fluoreszenzkegel besteht aus zwei äußeren, verschieden hellen Partien, die durch ein schwach leuchtendes Band verbunden sind, das durch den mittleren Teil des Bogens angeregt ist. Die beiden äußeren Teile im Fluoreszenzkegel sind nach innen scharf begrenzt; mir scheint deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß hauptsächlich Wellenlängen wirksam sind, die im Hauptbogen fehlen; wahrscheinlich kommen die Pollinien hier in Betracht. Bei Anregung durch den Kohlebogen wird man überhaupt an eine Fluoreszenzanregung durch kontinuierliches Licht denken müssen; der positive Krater regt immer stärker an als die Kathode. Der Uran- und der gemischte Metallsalzbogen machen von dieser ungleichmäßigen Anregung eine Ausnahme. Bei ihnen regt der ganze Bogen, der wegen seines Linienreichtums ja nahezu kontinuierlichen Grund besitzt, gleichmäßig an.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Temperatur des Dampfes habe ich mit den vorgenannten Einrichtungen nur unvollkommen untersucht. Soweit die Gefäße eine Erwärmung aushielten, nahm die Fluoreszenz mit der Temperatursteigerung zu.

Neben den drei Elementen Schwefel, Selen und Tellur habe ich noch andere und auch anorganische Verbindungen auf ihr Fluoreszenzvermögen hin geprüft. Tellurdioxyd wurde schon erwähnt, dazu kamen Stickstoffdioxyd, Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd. Auf die Herstellung und genaue Untersuchung dieser Substanzen brauche ich nicht einzugehen, da ich sie nicht zum Leuchten anzuregen vermochte. Dagegen zeigten Arsen und Phosphor, die in Quarzgefäßen verdampft werden mußten, bei ganz geringer Dichte und hohen Temperaturen die Eigenschaft, bei Bestrahlung mit dem Eisenbogen zu fluoreszieren.

Diese bisher gefundenen Ergebnisse stimmen mit denen des Herrn Steubing in den meisten Punkten überein. Über die Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von der Intensität der Anregung macht Herr Steubing keine Angaben. Die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzkegel scheint ihm entgangen zu sein.

Aus dem soweit Mitgeteilten ergeben sich folgende Schlüsse und für eine detailliertere Untersuchung der Fluoreszenzerscheinungen folgende Richtlinien:

Die fluoreszierenden Substanzen müssen außerordentlich rein

sein; die Temperatur der hellfluoreszierenden Dämpfe liegt sehr hoch, ein Umstand, der bei der geringen Dichte des Dampfes den Gedanken an eine starke Dissoziation nahelegt. Der anregende Spektralbezirk rückt von Ultraviolett beim Schwefel (Glas ist für die wirksamen Strahlen eben noch durchlässig, wie die Fluoreszenz-helligkeitszunahme bei Ersetzung der Glaslinse durch eine Quarzlinse zeigt) weiter ins Sichtbare. Selen wird schon stark in Glasgefäßen angeregt; Quarzlinsen verbessern nichts; und Tellur fluoresziert sogar in Gefäßen aus böhmischem Glas, das im Violett und angrenzendem Ultraviolett stark absorbiert. Die Farbenänderungen, die im Fluoreszenzlicht beim Übergang von einem Bogen zum andern auftreten, deuten auf einen Unterschied in der Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes bei verschiedener Anregung hin. Ausweis darüber gibt die spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichtes. Es erscheint wünschenswert, auf diese Punkte näher einzugehen und auch das Fluoreszenzspektrum mit anderen bekannten, vor allem dem Absorptionsspektrum zu vergleichen.

Eine genaue Untersuchung dieser Fragen machte wegen der relativ hohen Temperaturen den Gebrauch von Quarzgefäßen für die Verdampfung der Substanzen erforderlich, die auch wegen ihrer größeren Durchlässigkeit für Ultraviolett eine bessere Ausnutzung der Energie jenseits 3200 gestatteten. Die von der Firma W. C. Heräus gelieferten Gefäße haben die beigezeichnete Gestalt und folgende Dimensionen:

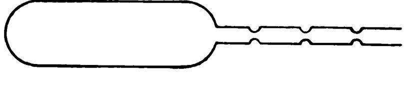


Fig. 2.

Länge 10 cm, Durchmesser 3 cm. Das Ansatzrohr ist 7 cm lang und 3 mm weit. Es waren drei Gefäße dieser Art in Gebrauch, für jede Substanz ein besonderes. Später kam noch ein kugelförmiges hinzu, von 3—4 cm Durchmesser, wiederum mit langem Ansatzrohr. Das lange und mehrfach verjüngte Ansatzrohr, das zum Einfüllen der Substanz und zum Evakuieren diente, ermöglichte eine Verwendung desselben Gefäßes für mehrere Füllungen, ohne daß gleich immer wieder ein neues Ansatzrohr hätte angeschweißt werden müssen. Äußerst unangenehm hat sich die Neigung der Gefäße gezeigt, bei hohen Temperaturen und langen Glühdauern trübe und rissig und damit auch für Wasserstoff durchlässig zu werden. Bei der Volumenbestimmung der Gefäße bin ich so verfahren.

Ein Gefäß, das einen scharfen Rand hatte und bis oben hin mit Quecksilber angefüllt war, wurde gewogen. Dann wurde der ebenfalls abgewogene Quarzapparat ganz eingetaucht und das Gefäß nach Herausnahme des letzteren mit dem zurückgebliebenen Quecksilber wiederum gewogen Aus der Gewichtsdifferenz, dem spezifischen Gewicht des Quecksilbers und dem des Quarzes konnte der Inhalt mit einem Fehler von 2 % ungefähr ermittelt .werden.

Die Gefäße hatten den Inhalt:

Nr. 1 74 ccm,
Nr. 2 73 ccm,
Nr. 3 70 ccm,
Nr. 4 25 ccm (kugelförmig).

Vor Ingebrauchnahme wurden die Gefäße in Salpetersäure gekocht und dann geglüht.

Evakuiert wurden diese Gefäße, die wie die Hartglaskugeln durch eine Siegellackkittung an die Pumpe angesetzt waren, mit der schon genannten Toepler-Hagenschen Pumpe. Sie war inzwischen einer gründlichen Reinigung mit Salpetersäure und Kaliumbichromatlösung unterzogen worden. Wenn das Gefäß nahezu luftleer war, wurde an der Stelle, wo die eingefüllte Menge lag, vorsichtig erwärmt. Gasreste, die noch in dem aus dem Schmelzfluß auskristallisierten Selen und Tellur enthalten sein konnten, wurden dann frei und abgesaugt. Die Erwärmung mußte mit aller Aufmerksamkeit vorgenommen werden, um zu verhüten, daß von der eingefüllten abgewogenen Menge etwas in das Ansatzrohr überging und so verloren war. War Schwefel in dem Gefäß, so wurde hin und wieder noch das Absorptionsgefäß mit flüssigem Schwefel nach Fig. 1 eingeschaltet. Indes zeigte sich diese Vorsicht als überflüssig, indem Dämpfe von Schwefel in Gefäßen, die direkt angeschlossen waren, ebenso gut fluoreszierten wie in denen, die durch flüssigen Schwefel gegen Quecksilberdämpfe geschützt waren. Das Abschmelzen der Quarzgefäße, die nach erfolgter Evakuierung noch eine Zeitlang an der Pumpe blieben, um auch Spuren von Wasserdampf noch Gelegenheit zu geben, von dem Trockenmittel absorbiert zu werden, geschah in zwei Etappen. Durch Abschmelzen mit dem Bunsenbrenner ließ sich das Gefäß mit dem Glasrohr, in das es eingekittet war, zunächst von der Pumpe trennen. Mit Hilfe eines Leuchtgas-Sauerstoffgebläses wurde dann die der Kittstelle zunächst gelegene Verjüngungsstelle verschmolzen und erstere abgezogen. Dabei mußte wegen der Kürze des Abstandes zwischen beiden (er betrug 2 cm)

die mit Asbestfaden umwickelte Kittstelle durch Wasser, das auf sie herabtreufelte, gekühlt werden. Der Abstand zwischen zwei Verjüngungsstellen im Ansatzrohr war so kurz gewählt worden, um das Ansatzrohr nicht zu lang werden zu lassen, wodurch es andernfalls erschwert worden wäre, das Gefäß ohne zu großes Temperaturgefälle zwischen Gefäßende und -mitte im Ofen auf konstanter Temperatur zu halten. Handelte es sich darum, spektroskopische Aufnahmen zu machen, so wurden die Gefäße stets an der ersten Verjüngungsstelle abgeschmolzen.

Die Erwärmung der Gefäße geschah in einem elektrischen Ofen, den ich mir für meine Zwecke selbst gebaut habe. Ein starkes Eisenrohr von 4 cm Durchmesser und 20 cm Länge wurde in der Mitte kreuzweise vollständig durchbohrt in einer Lochweite von $1^1/_2$ cm. Auf den Eisenzylinder wurden in 4 Lagen 25 m 0,5 mm dicker Nickeldraht gewunden, der zur elektrischen Isolierung mit ausgeglühtem Asbestfaden umwickelt war. Zur Vermeidung einer zu großen Wärmeabgabe nach außen hin umgibt den Heizkörper eine 5—6 cm dicke Asbestlage, die an den erforderlichen Stellen natürlich ebenfalls Öffnungen trägt. Die Ränder dieser Schicht ragen über das Eisenrohr an beiden Enden um 3 cm hinaus, um Deckel aus mehreren Lagen Asbestpappe aufnehmen zu können. Diese Deckel besitzen ebenfalls Löcher von 1,5 cm Weite in der Mitte. Diese Öffnungen sind durch Glimmerplättchen zu verschließen. Geheizt wurde der Ofen mit Strom aus der Akkumulatorenbatterie des Instituts. Der Widerstand der Heizspirale war so bemessen, daß bei Vorschaltung eines kleinen Widerstandes mit Stromstärken von 3,8 Ampere bei 110 Volt Spannung eine Temperatur von etwa 650^0 zu erreichen war. Wurde aller Widerstand ausgeschaltet und wurden 120 Volt Spannung angelegt, so ließen sich Temperaturen von über 700^0 erzielen. Ein Ofen, dessen Heizkörper aus dickem Kupferrohr und einer Drahtwickelung von 0,2 mm dickem Nickeldraht, der mit nicht besonders ausgeglühten Asbestfäden isoliert war, hatte, wahrscheinlich infolge chemischer Einflüsse des Isoliermaterials, nur kurze Zeit gehalten.

Im Gebrauch stand der Ofen mit seiner Längsachse vertikal nach oben auf einem Stativ oder hing, von zwei Drahtschlingen getragen, in horizontaler Richtung an einer Messingstange, die auf zwei Stativen ruhte. Infolge dieser Aufstellung waren Verschiebungen in vertikaler und horizontaler Richtung, die beim Experimentieren häufig ausgeführt werden mußten, leicht zu bewerkstelligen. Die Versuchsanordnung gibt Fig. 3 wieder.

Der Bogen brannte wiederum in einem Asbestgehäuse. Die Strahlen verliefen meist bis zur Linse, die nun ebenfalls eine Quarzlinse von 12 cm Brennweite war, in einem Rohr, so daß vom Bogen her fast gar kein fremdes Licht ins Arbeitszimmer dringen konnte. Die das Gefäß durchsetzenden Strahlen konnten noch von einem Kasten mit einer Öffnung von 3—4 cm absorbiert werden. Auch die schwächsten Fluoreszenzerscheinungen ließen sich auf diese Weise in nahezu völliger Dunkelheit beobachten. Bei der Anordnung 3a geschah die Beobachtung des Fluoreszenzkegels durch die eine Öffnung im Enddeckel, bei 3b durch eine der Durchbohrungen in der Ofenwand. Anordnung 3a wurde für okulare Beobachtungen und für Gitteraufnahmen benutzt, 3b diente für die Aufnahmen des

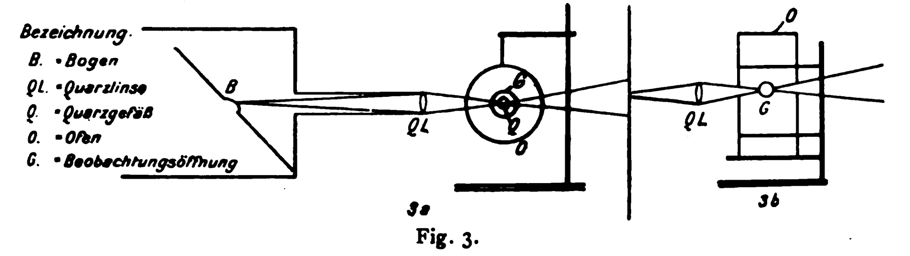


Fig. 3.

Fluoreszenzlichtes mit einem Quarzprismenspektrographen. Der Lichtkegel durchsetzt das Quarzgefäß immer quer. In jeder Beobachtungsrichtung lag so am entgegengesetzten Teile des Ofens noch eine Öffnung. Beim Glühen des Ofens blieb hier ein Hintergrund, der dunkler war als seine Umgebung, und vor dem Intensitätsabschätzungen bei Temperaturen, die nicht über 600—650° hinauslagen, gut vorgenommen werden konnten. Ursprünglich war vorgesehen worden, den Lichtkegel in der Längsachse des Gefäßes durchgehen zu lassen, allein die Gefäßendflächen waren so unvollkommen verblasen, daß wegen der starken Zerstreuung des Lichtes die Fluoreszenz nur schwach auftrat; zugleich zeigten sich überaus störende Reflexe. Eine Beachtung des Fluoreszenzkegels „end on" war somit ausgeschlossen.

Die Temperaturen wurden an einem Quecksilber-Stickstoffthermometer bis 550° abgelesen. Höhere Temperaturen wurden nach den Schmelzpunkten von Verbindungen und Elementen, z. B. des Aluminiums, bestimmt. Die Temperaturmessung geschah folgendermaßen. In dem mit dem Quarzapparat beschickten Ofen, dessen Temperaturerhöhung durch geringe Vergrößerung der ihn durchfließenden Stromstärke langsam vor sich ging, zeigte sich im

Dampfe der verflüchtigten Substanz bei einer bestimmten eingeschalteten Stromstärke eine Erscheinung, deren Zugehörigkeit zu einer bestimmten Temperatur ermittelt werden sollte. Nach Eintritt der Erscheinung — meistens handelte es sich um die hellste Fluoreszenz — blieb der Ofen noch eine Zeitlang unter derselben Stromstärke, bis anzunehmen war, daß der Temperaturausgleich hergestellt sei, und es wurde beobachtet, ob z. B. die Fluoreszenzhelligkeit sich änderte. Wenn nicht, wurde der Strom unterbrochen, der Ofen kühlte sich ab und das Gefäß wurde herausgenommen. Durch eine geeignete Öffnung wurde dann das Thermometer bis zur Ofenmitte eingeschoben oder ein Porzellantiegel mit dem zu schmelzenden Metall eingebracht und der Ofen wiederum mit der oben abgelesenen Stromstärke betrieben. Nach 1 bis 2 Stunden war meistens Temperaturkonstanz eingetreten.

Mit diesen Hilfsmitteln habe ich zunächst die Abhängigkeit der Fluoreszenz von Dampfdichte und Temperatur untersucht. Ich werde dabei jedes Element gesondert für sich behandeln und wende mich der Fluoreszenz des Schwefeldampfes zu.

Als anregende Lichtquelle diente der Eisenbogen, dessen Strahlung wir ja schon als die wirksamste erkannt haben. Betrieben wurde er mit 14 Ampere bei 220 Volt Spannung.

Es war bekannt, daß die eingefüllte Menge Schwefel bei einem Gefäßvolumen von etwa 70 ccm 0,001—0,002 g nicht übersteigen durfte, wenn Fluoreszenz auftreten sollte. Der Schwefeldampf wurde nun im Quarzgefäß Nr. 1 erzeugt, dessen Inhalt zu 74 ccm angegeben worden war, also dem Glasgefäß an Inhalt etwa gleich ist. Daher wurde zunächst ein Versuch mit 2 mg Schwefel gemacht. Das Gefäß wurde im Ofen erhitzt. Bei Rotglut zeigte sich eine Fluoreszenz, die infolge der Verwendung von Quarzgefäßen intensiver war als die bisher am Schwefeldampf beobachtete. Eine genaue Temperaturbestimmung wurde noch nicht vorgenommen, vielmehr ging mein Bestreben dahin, zu erfahren, ob bei Änderung der eingefüllten Menge die Fluoreszenzhelligkeit sich mit änderte. Das Gefäß wurde geöffnet, durch Erhitzen mit Bunsenbrennern die eingefüllte Substanzmenge vertrieben und mit einer Füllung von 1 mg dasselbe Verfahren wiederholt. Die Fluoreszenzhelligkeit hatte bei Rotglut beträchtlich zugenommen. Vielleicht wirkte eine weitere Verringerung auf die Hälfte im gleichen Sinne, allein die Fluoreszenz war schwächer. Das Gefäß wurde daher ein drittes Mal geöffnet und nach Ansetzung eines neuen Ansatzrohres mit 0,9 mg Schwefel gefüllt. Mit dieser

eingeführten Menge habe ich dann alle weiteren Untersuchungen durchgeführt. Nunmehr konnte es sich darum handeln, die Temperatur der größten Fluoreszenzhelligkeit zu bestimmen. Die Fluoreszenzhelligkeit stieg; sie setzte ein, sobald der feste Schwefel verdampft war, bis eine Temperatur von etwa 500—550° erreicht war; genauer als bis auf einige Zehnergrade ließ sie sich nicht bestimmen; darüber hinaus scheint sie eine Zeitlang konstant zu bleiben. Bei Temperaturen, bei denen die Ofenwände schon stark glühen, das ist wie die Schmelzung des Aluminiums zeigte, um 650° herum, nahm sie wieder ab. Ob diese Fluoreszenzabnahme nur eine scheinbare ist infolge des durch das starke Glühen der Ofenwände verminderten Kontrastes oder tatsächlich existiert, ist schwer zu sagen; darüber könnten nur photometrische Messungen entscheiden, von denen ich abgesehen habe. Höchstwahrscheinlich wirken hier beide Ursachen zusammen; es tritt tatsächlich eine Intensitätsabnahme auf, die scheinbar noch verstärkt wird.

Nach Festlegung dieser Daten, d. h. der Temperatur[2]) und Dichte des Dampfes, ist es möglich, die Frage nach dem Dissoziationszustande und nach der Zuordnung der Fluoreszenz zu einer bestimmten Molekülgattung zu beantworten. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Träger der Emissionszentren die zweiatomigen Schwefelmoleküle sind. Man gelangt zu diesem Resultat, wenn man die von Preuner und seinen Mitarbeitern gemachten Angaben über die Dissoziation von Schwefeldampf in Betracht zieht.[3])

Da die Helligkeit der Fluoreszenz zwischen 500 und 550° einen maximalen Wert erreicht, habe ich die von den genannten Autoren für 500 und 550° bestimmten Dissoziationsisothermen, die sie aus ihren Gasdruckmessungen mit dem Spiralmanometer am Schwefeldampf gewonnen haben, für die Ableitung von v, das ist die Zahl der im Molekül bei verschiedenen Temperaturen und Drucken vorhandenen Atome, benutzt. Sie haben den im nachstehenden Diagramm gezeichneten Verlauf.

Als Ordinaten sind die Werte von v aufgetragen; auf der Abszisse liegen bei Preuner und seinen Mitarbeitern im Diagramm die Gasdrucke. Ich habe statt ihrer die ihnen entsprechenden Füllungen aufgetragen. Aus den von jenen gemachten Angaben über Volumen des benutzten Quarzapparates — es betrug fast genau das Doppelte des von mir benutzten Gefäßes — und den eingefüllten Mengen habe ich die Werte von v dann leicht aus den Kurven ableiten können; es ergab sich für 500° 2,12, für 550° 2,02. Die diesen Werten ent-

sprechenden Punkte liegen in der Figur links von den umkreisten. Es kommt jedoch eine Temperatur zwischen 500 und 550° in Betracht, so daß für *v* 2,08 anzunehmen wohl seine Berechtigung haben kann. Die dabei auftretende Abweichung des Wertes *v* von 2 beträgt nicht mehr als 4%, ein Unterschied, der zu gering ist, um bei dieser Temperatur andere als nach dem Zerfall $S_8 \rightarrow 4 S_2$ entstandenen Moleküle in großer Zahl annehmen zu können. Demnach

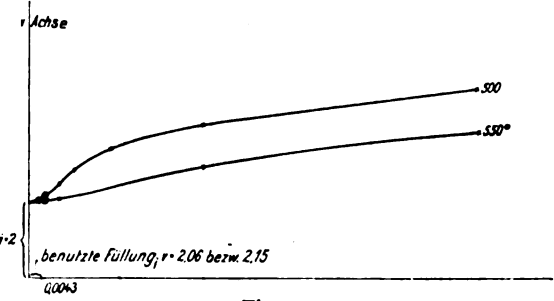
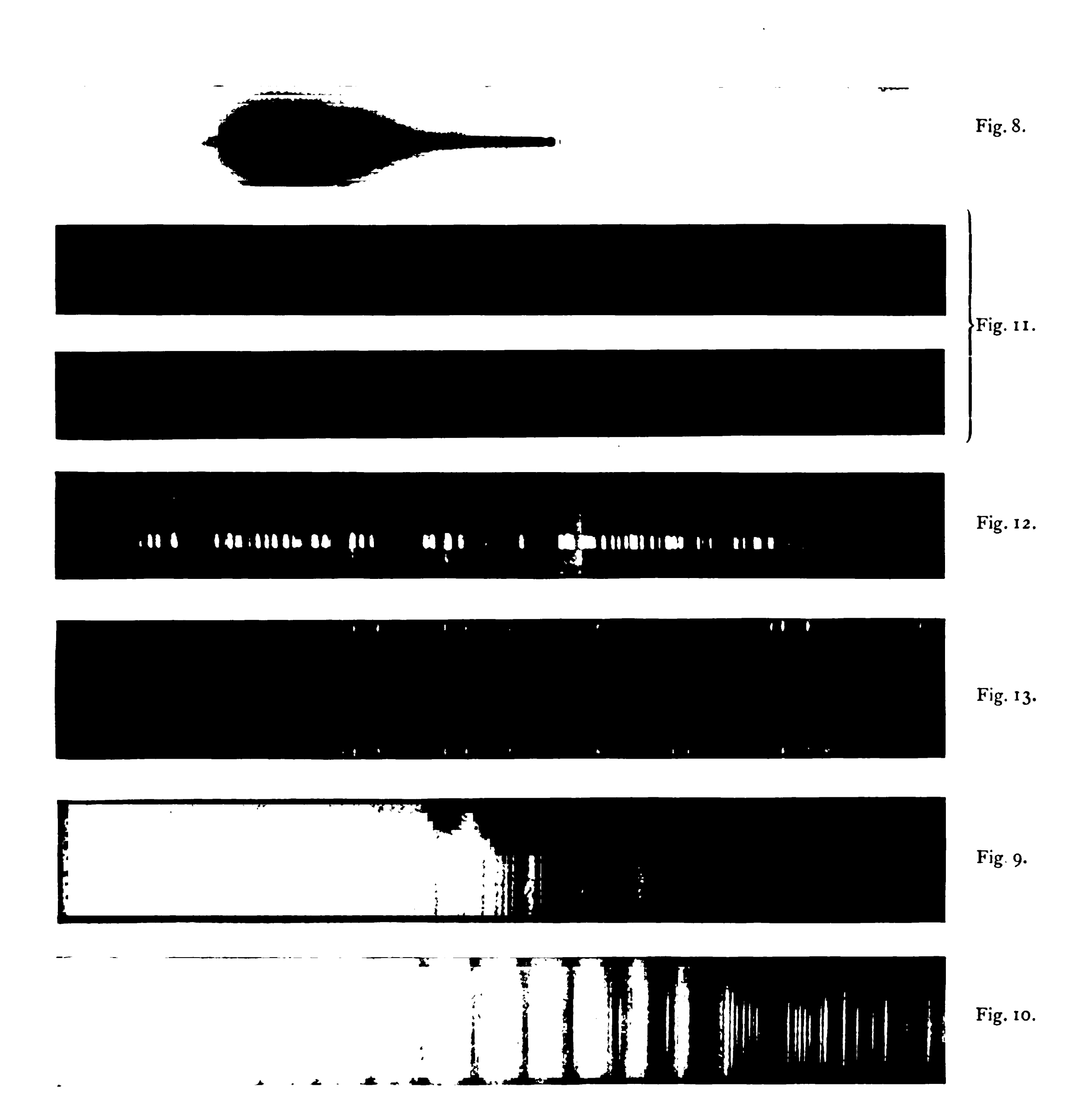


Fig. 4.

möchte ich die zweiatomigen Moleküle als Emissionszentren des Fluoreszenzlichtes im Schwefeldampf ansehen. Nun ist auch leicht das Anwachsen der Fluoreszenzhelligkeit mit der Temperatur zu verstehen. Mit ihr geht die Dissoziation im achtatomigen Molekül immer weiter, es treten mit steigender Temperatur immer mehr zweiatomige Moleküle auf, und wenn man die Helligkeit des Lichtes der Zahl der Emissionszentren proportional setzen darf, so muß sie mit steigender Temperatur zunehmen; freilich nur so lange, als die Dissoziation $S_8 \rightarrow 4 S_2$ eben noch nicht vollständig ist. Diese zweiatomigen Moleküle des Schwefeldampfes sind ziemlich stabil; erst bei Temperaturen zwischen 650° und 700° zerfallen sie nach $S_2 \rightarrow 2 S_1$. Aus diesem Verhalten des Moleküls heraus ließe sich ganz gut die Helligkeitskonstanz der Fluoreszenz jenseits 550° begreifen. Ist die Fluoreszenz wirklich an das zweiatomige Molekül gebunden, so muß mit $S_2 \rightarrow 2 S_1$ ihre Helligkeit abnehmen. Die oben erwähnte schwache Abnahme der Helligkeit des Fluoreszenzlichtes kann demnach an sich wohl existieren. Es wäre sehr interessant, die Fluoreszenz des Schwefeldampfes einmal bei ganz hohen Temperaturen zu studieren. Von der Fluoreszenz des Joddampfes ist ja ein analoges Verhalten bekannt. Wood gibt an, daß bei schwacher Rotglut die Fluoreszenz vollständig verschwunden ist.

(Fortsetzung folgt in Heft 2.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. Dr. K. Schaum in Gießen.



F. Diestelmeier.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 2.

Über die Fluoreszenz von Schwefel-, Selen- und Tellurdampf.

Von

D. Diestelmeier.

(Schluß.)

Um die günstigste Dichte des Selendampfes zu finden, bin ich den umgekehrten Weg gegangen wie beim Schwefeldampf. Angeregt wurde dessen Fluoreszenz durch den Kohlebogen, der mit 14 Ampere brannte. Von den Quarzgefäßen wurde Nr. II mit 73 ccm Inhalt benutzt. Ich fing mit ganz minimalen Füllungen an, die erste betrug 0,2 mg. Bei langsamer Erwärmung trat bei etwa 300 bis 350° die Fluoreszenz schwach auf, um mit steigender Temperatur bis zur hellen Rotglut des Ofens zuzunehmen. Ging ich höher mit der Temperatur hinauf, so war keine Zunahme der Fluoreszenzhelligkeit mehr zu bemerken. Das Gegenteil schien eher der Fall zu sein. Ich habe die Füllung dann verdoppelt und die Fluoreszenz wiederum mit aufsteigender Temperatur verfolgt und so fort, bis für eine Füllung von 1,7 mg die hellste Fluoreszenz sich ergab. Die Fluoreszenz dieser Füllung wurde nun genau in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur studiert, und das Maximum ihrer Helligkeit im Temperaturintervall 600—650° gefunden. Aus der beginnenden Schmelzung eines Aluminiumstückchens wurde auf dieses Intervall geschlossen. Bei größeren Einfüllungen als 1,7 mg ging die Fluoreszenz zurück, nicht so auffällig wie beim Schwefeldampf, der, wenn die günstigste Füllung überschritten wird, nur noch schwach fluoresziert. Bei einer Füllung von 6 mg ist die Selendampffluoreszenz in ihrer Intensität stark geschwächt und blaugrün gefärbt, ohne Zweifel infolge starker Absorption des Dampfes, der braun gefärbt war. Wurden 9 mg eingefüllt, so war die Fluoreszenz eben noch zu sehen.

Die Neufüllung der aufgebrochenen Gefäße konnte nicht so einfach vorgenommen werden wie beim Schwefel. Da durch Erhitzen mit dem Bunsenbrenner aus dem geöffneten Gefäß die Substanz nicht herauszudestillieren war, wurde das aus dem Ofen genommene noch geschlossene Gefäß nochmals mit Brennern erhitzt

und das Selen in die äußerste Spitze des Ansatzrohres getrieben, mit deren Abbrechen es dann entfernt wurde.

Die Beziehung zwischen Fluoreszenzhelligkeit einerseits und Dampfdichte und Temperatur andererseits berechtigt nicht so eindeutig wie beim Schwefel zu dem Schluß, daß das zweiatomige Molekül als Träger des Leuchtmechanismus anzusehen sei. Preuner und Schupp[4]) haben wiederum den Molekularzerfall des Selendampfes in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Druck untersucht. Aus der Schar der von ihnen gegebenen Dissoziationsisothermen habe ich die für 600° und 650° ausgewählt. Das beigegebene Diagramm gibt ihren Verlauf. Für die Ableitung von *v* aus diesen Kurven habe ich diese in derselben Weise benutzt, wie beim Schwefel näher angegeben worden ist.

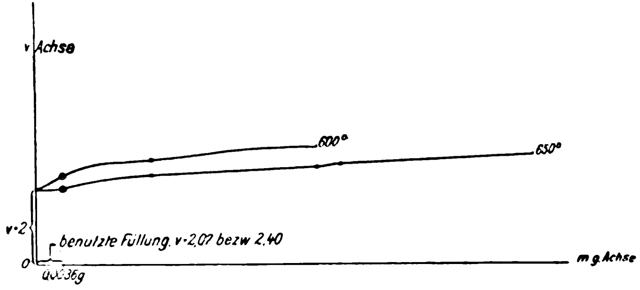


Fig. 5.

Die 600°-Isotherme liefert für *v* den Wert 2,4, die 650°-Isotherme den Wert 2,07. Zwischen diesen beiden Grenzen muß der Wert von *v* des fluoreszierenden Dampfes liegen, der im Mittel eine Abweichung von rund 10 % vom Werte 2 hat. Diese Differenz ist sehr groß. Immerhin ist zu bedenken, daß die Lage des Fluoreszenzmaximums mit unbewaffnetem Auge bei so hohen Temperaturen, bei denen doch trotz des erstrebten dunklen Hintergrundes Licht von den stark glühenden Ofenwänden mit dem Fluoreszenzlicht ins Auge gelangt, nur ungenau zu bestimmen ist und infolge des verringerten Kontrastes mit steigender Temperatur nach tieferen Temperaturen verschoben wird. Schließlich darf nicht vergessen werden, daß die Temperaturmessung sehr roh war und daß anstatt eines Temperaturwertes, wie er in der Mitte zwischen 600 und 650° angenommen wurde, ebensogut ein solcher nahe 650° hätte gewählt werden können; unter diesen Umständen würde die Diskrepanz zwischen dem erschlossenen Werte von *v* und dem Werte 2 etwa 4—5 % nicht übersteigen. Somit wäre auch beim Selendampf die Annahme,

daß die Fluoreszenz dann ihre maximale Helligkeit erreicht, wenn der Zerfall des mehratomigen Moleküls in das zweiatomige vollständig geworden ist, nicht ohne Stütze.

Die Abnahme der Fluoreszenzhelligkeit bei Erhitzung des Dampfes auf Temperaturen über 750° muß dann eine scheinbare sein. Aus der 700°- und 750°-Isotherme ergibt sich für v jedesmal gerade der Wert 2.

Wenn nun auch die Existenz des zweiatomigen Moleküls im Schwefel- wie Selendampf eine notwendige Bedingung für das Auftreten der Fluoreszenz in diesen Gasen zu sein scheint, so ist sie doch noch nicht hinreichend. Sicherlich ist auch der Druck, unter dem der Dampf steht, im Spiel; wenn dieser ohne Einfluß sein sollte, dann müßten größere als die gefundenen günstigsten Füllungen bei höheren Temperaturen mindestens ebenso hell, wenn nicht noch stärker fluoreszieren, z. B. ist die Füllung 2 mg Schwefel in 74 ccm bei 650° vollständig dissoziiert nach $S_8 \rightarrow 4 S_2$. Das Experiment jedoch zeigte das Gegenteil, wenn die genannte Schwefelfüllung auf 650° erhitzt wurde.

Kürzer als bei der Fluoreszenz des Schwefels und Selens kann ich mich bei der des Tellurs fassen.

Das Material wurde im Quarzgefäß Nr. 3 verdampft und mit dem Kohlebogen bestrahlt. Derselbe brannte wie auch die anderen Bögen mit 14 Ampere. Eine stärkere Fluoreszenz hätte sich ja nach Tabelle I mit dem Uranbogen erzielen lassen; allein der Kohlebogen war etwas einfacher zu handhaben und die von ihm angeregte Fluoreszenz für diesen Teil der Untersuchungen hell genug. In das Gefäß wurden zunächst 2 mg Tellur gefüllt und das Gefäß im Ofen erwärmt. Die Fluoreszenz trat bei Temperaturen schwach auf, die weit höher lagen als die Temperatur, bei der Selendampf eben zu fluoreszieren beginnt. Mit steigender Erwärmung nahm die Helligkeit der Fluoreszenz zu; dabei machte sich im Fluoreszenzlicht ein Farbenumschlag bemerkbar. Die zunächst schwache bläuliche Fluoreszenz ging allmählich in eine grünblaue über. Aus der gleichzeitig auftretenden Bräunung des Dampfes schloß ich, daß der Dampf im Blau und Violett starke Absorption besitzen müsse und infolge dieser Absorption des blauen Teiles im Fluoreszenzlicht die Farbenänderung bewirkt worden sei. Sollte das gesamte Fluoreszenzlicht ungeschwächt zur Wirkung kommen, so mußte die Dampfdichte verringert werden. Eine Füllung von 1 mg zeigte ebenfalls noch die Farbenänderung. Die Gesamthelligkeit der Fluoreszenz war etwas gestiegen. Um ganz sicher zu gehen, habe ich die Fluoreszenz dieser

Füllung bei der Temperaturerhöhung spektroskopisch mit einem Spektroskop von Krüss beobachtet. Da keine neuen Banden im Grün auftraten, noch vorhandene in ihrer Intensität stärker zunahmen als im Blau gelegene, so konnte nur die Absorption zur Erklärung der Farbenänderung herangezogen werden. Es wurde daher die Füllung nochmals verringert. Wurde eine Füllung von 0,5 mg in das Gefäß gebracht, so blieb die Fluoreszenz ungeändert blaugrün. Das Maximum der Fluoreszenzhelligkeit war mit steigender Temperatur schwer festzulegen. Ich habe den Dampf bis auf 650° erhitzt; so weit war ein Anstieg in der Helligkeit zu verzeichnen. Die Tellurfluoreszenz ist heller als die unter gleichen Bedingungen angeregte Fluoreszenz des Selens.

Leider liegen über die Dissoziation des Tellurdampfes keine Angaben vor; es ist nicht ausgeschlossen, daß auch sein Fluoreszenzvermögen mit dem Auftreten des zweiatomigen Moleküls in Verbindung gebracht werden muß.

Neben dem Studium dieser Faktoren, Dampfdichte und Temperatur, von denen in erster Linie das Auftreten einer hellen Fluoreszenz, wenn man den Zustand der Substanz allein ins Auge faßt, abhängt, habe ich mit dieser Versuchsanordnung noch einige Fragen behandelt, soweit sie eine okulare Beobachtung der Fluoreszenz betrafen. Ich habe die Frage nach der Abhängigkeit der Fluoreszenz von den verschiedenen Lichtquellen und der Intensität der Bestrahlung nochmals zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse haben die schon mitgeteilten, teils in Tabelle I niedergelegten, nur bestätigt. Was an dieser Stelle von der quantitativen Festlegung der Intensitätsdifferenzen bei verschiedener Anregung zu sagen wäre, ist schon früher bemerkt worden. Eine andere Frage war die nach den anregenden Wellenlängen. Ihre exakte Beantwortung ist mir nicht gelungen. Wegen der Tatsache, daß gerade die Bögen oder die Teile des Bogens so besonders wirksam sind, die außerordentlich reich an Linien sind, und daß nur die Pole im Kohlebogen erheblich anregen, war eine Erzielung der Fluoreszenz durch spektral ausgeblendete einzelne Wellenlängen nicht durchführbar. Ich habe mich daher darauf beschränkt, nur die Grenzen des anregenden Lichtes festzulegen. Durch Einschalten von Absorptionsschirmen aus Uviolglas, das bis λ 2500 ungefähr durchließ, und gewöhnlicher Spiegelglasplatten, deren Durchlässigkeit mit Hilfe eines Gitters bestimmt war, in den Strahlengang des anregenden Lichtes, konnte es erreicht werden, daß die Fluoreszenz verschwand oder eben merkbar in ihrer Hellig-

keit nachließ. Im ersten Falle ergab sich die Grenze nach längeren, im zweiten Falle die Grenze nach kürzeren Wellen hin. Für Schwefel ergab sich der wirksame Spektralbezirk zu 2500 etwa bis 3400, für Selen zu 3400—4300 und für Tellur von 3900 bis weit ins Sichtbare hinein.[5]) Diese Werte gebe ich wegen der Unsicherheit des Verfahrens nur mit allem Vorbehalt wieder.

Figur 6 zeigt ein Quarzgefäß mit dem Fluoreszenzkegel; man sieht ganz schwach seine Zweiteilung.

Mit den bisherigen Ausführungen sehe ich die okularen Untersuchungen der Fluoreszenzerscheinungen für erschöpft an und gehe damit zur Beschreibung der spektroskopischen Untersuchungsmethoden über, die zur Analyse des Fluoreszenzlichtes sowohl wie zur Aufnahme des Absorptionsspektrums der Dämpfe dienten. Daran wird sich anschließen die Wiedergabe der Versuchsergebnisse.

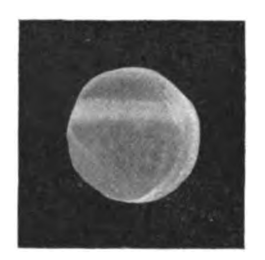


Fig. 6.

Für die spektroskopischen Aufnahmen standen mir zur Verfügung ein kleines Rowlandsches Konkavgitter, ein Transmissionsgitter und ein großer Quarzprismenspektrograph. Das Konkavgitter ist nach der Methode, wie sie von Konen, Abney u. a. m. beschrieben worden ist, montiert und von mir für die erste Ordnung neu justiert worden. Es besitzt einen Krümmungsradius von 1,8 m und eine Dispersion von etwa 10 A. E. pro mm bei 15000 Strich pro inch, es ist lichtdicht in einem Wachstuchgehäuse aufgestellt, wodurch es ermöglicht wurde, auch bei Tageslicht Aufnahmen mit ihm zu machen.[6])

Das Plangitter stellt einen Abzug eines von Rowland geschnittenen Gitters dar. Bei einer Dispersion von 60 A.-E. auf den Millimeter hat es sich jedoch als so lichtschwach erzeigt, daß von einer über orientierende Vorversuche hinausreichenden Benutzung abgesehen wurde.

Den Prismenspektrograph habe ich sowohl in dem Aufbau, wie er von H. Könemann[7]) beschrieben worden ist, als auch in dem durch die bei diesem erwähnte aber nunmehr durchgeführte Achromatisierung bedingten Umbau benutzt. Der Spektrograph wurde nach den Angaben von Prof. Konen von der Firma Toepfer-Potsdam gebaut. Er ist auf starken Eisenschienen aufgebaut; jeder bewegliche Teil ist mit einer Meßvorrichtung versehen, so daß jede Einstellung reproduzierbar ist. Das Prisma ist ein Cornusches

Quarzprisma, dessen beide Hälften mit Glyzerin verkittet sind. Die Bildebenung ist folgendermaßen durchgeführt worden: An Stelle der gewöhnlichen Plankonvexlinse der Kamera von ungefähr 60 cm Brennweite wurde ein Chromat nach Brashear eingebaut, den Zeiss geliefert hat. Er besteht aus zwei plankonvexen Quarzlinsen, von denen die eine retuchiert ist und die beide einen Abstand von 15 cm haben. Durch ihn ist es möglich geworden, parallelen Strahlengang im Kollimator vorausgesetzt, bei Abblendung des nach größeren Wellenlängen hin gerichteten Drittels der vorderen Linse und geringer Neigung der Kamera gegen den Achsenstrahl das ganze Spektrum von λ 2000 bis λ 7000 auf einmal scharf aufzunehmen bei hervorragender Bilddefinition. Der parallele Strahlengang im Kollimator wurde durch die Newtonsche Spiegelkombination erzielt. Die durch einen seitlichen Spalt eintretenden Lichtstrahlen werden durch einen kleinen, unter 45^0 gegen die Kollimatorrohrachse geneigten Planspiegel, der sich im Brennpunkte eines parabolisch geschliffenen Spiegels befindet, so abgelenkt, daß sie nach Reflexion am Hohlspiegel parallel den Kollimator verlassen.

Die Verwendung dieses Spektrographen in der alten und neuen Form hatte ihre Vorzüge und Nachteile. So war der nicht achromatisierte Apparat bei großer Linsenöffnung sehr lichtstark; der Spektralbezirk, der scharf aufgenommen werden konnte, nur kurz. Es mußte daher der Spektrograph je nach dem Spektralbezirk, der in Frage kam, umjustiert werden. Dagegen ist in dem achromatisierten Instrument die Bildschärfe von dem Wellenlängenbezirk unabhängig; infolge der mehrfachen Reflexionen und der Abblendung der Achsenstrahlen durch den Planspiegel ist es nicht so lichtstark wie der mit gewöhnlichen Linsen arbeitende Spektrograph.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie 3b, wenn der Prismenspektrograph herangezogen wurde, auf dessen Spalt eine Quarzlinse ein Bild des Fluoreszenzkegels entwarf. Daß dabei auf eine günstige Ausnutzung des Raumwinkels im Kollimator sorgsam geachtet wurde, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Die Anregung der Dämpfe zum Leuchten wurde mit nur einer Lampe vorgenommen, obgleich sich durch Verwendung zweier Lichtquellen die Fluoreszenzhelligkeit hätte steigern lassen, wenn dabei auf die Dauer sich nicht gewisse Schwierigkeiten eingestellt hätten. Der Erfolg einer auf der Benutzung zweier Lampen aufgebauten Anordnung stand in keinem rechten Verhältnis mit der aufgewendeten Mühe, die Fluoreszenzkegel stets in Deckung zu halten und falsches Licht zu unter-

drücken, das sich bei Verwendung zweier Lampen infolge der vielen Unebenheiten und Schlieren im Quarzgefäß sehr reichlich zeigte. Um ein zu starkes Wandern des Kohlebogens und mit ihm des auf den Spalt projizierten Bildes zu vermeiden, wurden dünne Elektroden gewählt; dennoch war eine stete Kontrolle des Spaltbildes erforderlich. Die schnell abbrennenden Kohlestifte mußten während einer Aufnahme mehrfach erneuert werden. Die Neueinstellung des Bogens auf richtige Höhe und Entfernung war ein lästiges Geschäft. Um bei dem ziemlich geringen Abstand zwischen Ofen und Spektrograph einer unerwünschten Erwärmung des letzteren vorzubeugen, wurde er durch Blechtafeln gegen die Wärmestrahlung des Ofens geschützt.

Photographiert wurde auf Proceß-, Speed- und Panchromaticplatten von Wratten und Wainwright und auf Schleussners Viridinplatten, alle im Format 9×24. Die Speedplatte besitzt ein grobes Korn und ist außerordentlich empfindlich im Blau und Ultraviolett; sie hat den großen Nachteil, beim Entwickeln leicht zu schleiern. Die Viridinplatte zeigt trotz spezieller Sensibilisierung im Grün ein ausgesprochenes Empfindlichkeitsminimum, das auf den mit diesen Platten gemachten Aufnahmen deutlich zum Ausdruck kommt. Entwickelt wurden die Photogramme mit Metol-Hydrochinon- und Rodinalentwickler 1:10 mit Bromkalizusatz.

Als Vergleichsspektrum diente das Eisenspektrum, das mit Hilfe einer Hartmannschen Spaltblende oberhalb und unterhalb der aufgenommenen Spektren entworfen wurde. Der Eisenbogen stand dabei hinter dem Ofen, welche Aufstellung wegen der vollständigen Durchbohrung des Ofens gewählt werden konnte; der Bogen konnte in der einmal ausfindig gemachten richtigen Stellung dauernd verbleiben, auch brauchte der Ofen niemals fortgerückt oder das Licht des Bogens durch Reflexion an Spiegeln auf den Spalt gebracht zu werden.

Die Helligkeit des Bildes, wie es ein Prismenspektograph liefert, ist unabhängig davon, wie der Spalt beleuchtet wird, d. h. davon ob er nur zum Teil oder in seiner ganzen Länge erhellt ist. Anders beim Gitter. Infolge seines Astigmatismus wird jeder leuchtende Punkt des Spaltes in der Brennkurve des Gitters zu einer Linie ausgezogen. Ist nun der ganze Spalt beleuchtet, so überlagern sich die einzelnen Linien, und eine größere Bildhelligkeit ist die Folge, als wenn nur ein Teil des Spaltes beleuchtet gewesen wäre. Infolgedessen wurde für die Gitteraufnahmen eine Anordnung gewählt, durch die es möglich wurde, den Fluoreszenzkegel parallel dem Spalte

des Gitters verlaufen zu lassen. Der Ofen wurde in der Aufstellung 3a in Fig. 3 auf Seite 16 benutzt, die Lichtquelle stand jedoch nicht in gleicher Höhe mit ihm, sondern senkrecht darunter. Der Aufbau wird in Fig. 7 wiedergegeben.

Der Ofen mit dem Quarzgefäß stand auf einem von zwei Böcken getragenen Brett, in dem sich ein Loch von 5 cm Durchmesser befand. Die Quarzlinsen, durch die die Strahlen der Lampe konvergent gemacht wurden, waren zwischen Brett und Ofen aufgestellt. Der Bogen brannte mit seiner Achse in der Richtung Spalt—Gitter und nahezu horizontal, damit die Emission der Pole ungehindert stattfinden konnte. Eine Quarzlinse entwarf auf dem Spalt ein Bild

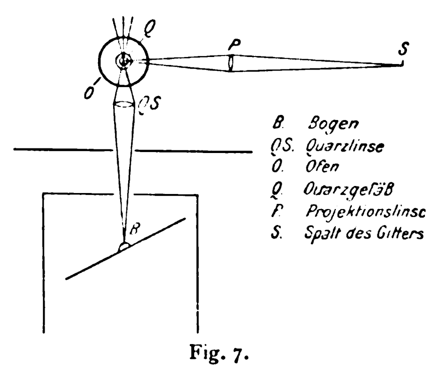


Fig. 7.

des Fluoreszenzkegels. Bei der Einstellung verfuhr ich folgendermaßen: Ein Nernstbrenner wurde in die richtige Lage gebracht und senkrecht unter dem Glühstift mit Hilfe eines Lotes die positive Elektrode der Bogenlampe justiert; dieselbe brannte zu unterst. Vorher war über den Faden des Lotes die Fassung der Quarzlinse gezogen worden. Sie war an einem Stativ so befestigt, daß ihr Mittelpunkt auf dem Faden lag; sie konnte infolge einer besonderen Führung nur in vertikaler Richtung bewegt werden. Nun wurde das Lot fortgenommen, die Linse eingesetzt und nachdem der Bogen entzündet war, so lange verschoben, bis die Spitze des Lichtkegels in der Höhe des Glühstiftes des Nernstbrenners lag. An die Stelle des Nernstbrenners trat dann der glühende Ofen mit dem Quarzgefäß; der richtig aufgestellt war, sobald der Fluoreszenzkegel ungehindert sich zeigte. Dieses umständliche Verfahren war durch die Lichtschwäche der Fluoreszenzerscheinungen gefordert. Ohne den Umweg über den Nernstbrenner ist mir keine Einstellung des Fluoreszenzkegels gelungen; das Gitter war so schwach erhellt, daß man es bei indirektem Sehen eben wahrnehmen konnte. Die Aufnahmen mit

dem Gitter sind sehr mühevoll gewesen. Der Bogen brannte in der angegebenen Lage sehr schlecht; er erlosch leicht und wanderte ununterbrochen. Die Verwendung dünner Elektroden behob den Übelstand ein wenig, dagegen trat ein anderer bei der nach der Auswechselung der Elektroden erforderlichen Neueinstellung der Lampe auf, nämlich Reflexbildungen. Eine ziemlich große Anzahl von Aufnahmen wurde wegen ihres kontinuierlichen Grundes, bei Verwendung des Kohlebogens, wertlos. Erst als zwischen Gitter und Spalt ein Schirm eingesetzt werden konnte, der es erlaubte, nach jeder Neuzündung der Lampe erst das Bild auf dem Spalte auf seine Reinheit von störenden Reflexen zu beobachten, ließen sich bessere Aufnahmen erzielen.

Anfangs wurde auf Viridinplatten photographiert, die zur Herabsetzung des Schwellenwertes ihrer Empfindlichkeit ausgeschleiert waren. Das Verfahren besteht darin, daß man die Platte der Strahlung eines 2—3 mm hoch brennenden Bunsenbrenners aussetzt. Die Zeit der Exposition richtet sich nach der Stärke der erforderlichen Ausschleierung. Da es mir nie gelungen ist, auf diesen so präparierten Platten auch das Blaugrün und Grün aufzunehmen, habe ich die im Blau und Violett etwas mehr empfindlichen gewöhnlichen Gelatineplatten benutzt, die aber ebenfalls noch ausgeschleiert werden mußten. Als Entwickler dienten die schon früher genannten.

Das Eisenspektrum ist auch hier Vergleichsspektrum; es wurde bei teilweise abgeblendetem Spalt in das Fluoreszenzspektrum hineinphotographiert.

Die Absorptionsaufnahmen der Dämpfe wurden nach der allgemein üblichen Methode ausgeführt. Zur Erzeugung der Spektren dienten ausschließlich der achromatisierte Prismenspektrograph und das Konkavgitter. Von der Lichtquelle wurde ein Bild mit einer Quarzlinse in das Verdampfungsgefäß geworfen. Dieses Bild wurde durch eine zweite Linse auf den Spalt projiziert. Die Absorptionsgefäße waren dieselben, die auf Seite 13 beschrieben sind. Sie wurden im elektrischen Ofen erhitzt, auf dessen Temperaturkonstanz besonders geachtet wurde, und in Querdurchsicht benutzt. Die Schichtdicke der Dämpfe betrug also 3 cm. Als Lichtquellen dienten der glühende Stift des Nernstbrenners und der so sehr linienreiche Uranbogen. Vergleichsspektren, Entwickler und Platten waren dieselben wie bei den Fluoreszenzlichtaufnahmen. Die Spektren wurden ausgemessen auf der Meßmaschine des Instituts. Sie ist von Papenfus[8]) und Huppers[9]) beschrieben.

Die Beschreibung der Absorptionsspektren nehme ich derjenigen der Fluoreszenzspektren vorweg.

Absorption von Schwefeldampf.

Über die Absorption von Schwefeldampf liegen zahlreiche Angaben vor, die sich auf Dampf von ziemlich großer Dichte beziehen. Graham[10]) hat auch dünnen Dampf in Absorption untersucht. Er findet, daß der Schwefeldampf ein mit Temperatur und Druck sehr veränderliches Absorptionsspektrum besitzt, dessen Banden nach Rot hin abschattiert sind und in bestimmter Gruppierung besonderen Molekülen zugeschrieben werden können.

Da ein genauer Vergleich zwischen den Versuchsergebnissen Grahams und den meinigen nicht durchzuführen ist, weil Graham keine exakten Angaben über eingefüllte Mengen und Gefäßvolumen macht und ich keine Dampfdruckmessungen ausführte, Temperaturangaben allein jedoch nicht genügen, so sehe ich von einer Angabe seines Zahlenmaterials ab. Es hat den Anschein, als ob die Dampfdrucke, unter denen ich das Absorptionsspektrum des Schwefels aufnahm, z. T. unter den von Graham benutzten liegen. Ich habe Füllungen von 3,2 und 0,9 mg im Gefäß Nr. 1 bei 530° untersucht. Das Absorptionsspektrum der ersten beiden Füllungen wurde mit dem Gitter entworfen; Lichtquelle war der Nernstbrenner; die dritte Füllung wurde mit dem Prismenapparat in Absorption untersucht, wobei der Uranbogen als Lichtquelle diente.

Nr. 1. Füllung 3 mg S in 74 ccm. Temperatur 530°. Man erhält ein Bandenspektrum mit nach Rot abschattierten Kanten. Die mittleren Banden haben bedeutend schärfere Kanten als die weiter nach Rot oder Ultraviolett gelegenen. Das Spektrum ist ausgemessen worden. Die Bandenkanten haben folgende Wellenlängen:

Tabelle Nr. II.

3729	3869	4021	4137	4306
3752	3883	4033	4150	4336
3776	3907	4049	4163	—
3793	3922	4061	4179	—
3808	3932	4073	4196	—
3814	3941	4090	4213	—
3824	3954	4096	4225	—
3843	3969	4099	4240	—
3848	3985	4112	4252	—
3857	3997	4120	4284	—

Leitet man für diese Füllung den Wert v aus den Dissoziationskurven für 500^0 und 550^0 ab, so ergibt sich $v = 2,5 - 2,6$, d. h. es kommen in großer Zahl noch andere als zweiatomige Moleküle im Dampf vor nach

$$S_8 \rightarrow 4 S_2$$

$$3 S_8 \rightarrow 4 S_6$$

und selbst achtatomige Moleküle. Das Spektrum kann vielleicht als ein Aggregat der all diesen Molekülgattungen entsprechenden einzelnen Absorptionsspektren aufgefaßt werden. Erhitzt man die Füllung Nr. 1 weiter bis auf 650^0, so verschwinden die aufgeführten Banden und es treten neue im Bereich kürzerer Wellen auf, die dem Molekül S_2 teilweise angehören müßten.

Nr. 2. Füllung 2 mg Schwefel. Temperatur 530^0. Infolge der geringeren Dampfdichte ist der Dampf weiter durchlässig im Ultraviolett. Sein Spektrum ist dem obigen analog gebaut; dagegen dehnt es sich nicht so weit ins Sichtbare hinein aus. Es erstreckt sich von λ 3500 bis λ 4200 A.-E. In beiden Spektren stimmt eine große Anzahl von Bandenkanten überein innerhalb der Messungsfehler, die im Mittel 1 A.-E., bei unscharfen Kanten 2—3 A.-E. betragen.

Nr. 3. Füllung 0,9 mg. Temperatur 520^0.

Wie Fig. 8 zeigt, liegen die natürlich wiederum nach Rot abschattierten Banden weit draußen im Ultraviolett. Wegen der Unschärfe der Bandenkanten, bedingt z. T. durch die Verwendung des Uranbogens als kontinuierlicher Hintergrund, wurde eine Ausmessung des Spektrums nicht vorgenommen.

Die Grenzen der Bandenabsorption liegen bei λ 3000—λ 2500; die Absorption ist sehr stark um λ 2700. Jenseits 2500 wird der Dampf wieder durchlässig, wie in der Figur leider nur schwach zu sehen ist. Das Original zeigt einen ganz kontinuierlichen hellen Grund. Wegen dieser Eigenschaft wäre es nicht unmöglich, den Dampf bei passend gewählter Dampfdichte und entsprechenden Temperaturen als Ultraviolettfilter zu benutzen. Diese Banden müssen dem Molekül S_2 zugeschrieben werden nach den Auseinandersetzungen auf Seite 19. Wurde der Dampf auf einer Temperatur von ungefähr 370^0 gehalten, so traten schwächere Banden im Violett und angrenzenden Ultraviolett auf. Im äußersten Ultraviolett herrschte kontinuierliche Absorption.

Zur Auflösung von Banden in Linien genügte bei keinem der aufgenommenen Bandenspektren die Dispersion.

Absorption des Selendampfes.

Es sind Füllungen von 0,4, 1,7, 3 und 6 mg studiert worden. Die Verdampfung wurde in Gefäß Nr. 2 vorgenommen. Alle Aufnahmen sind mit dem Gitter unter Verwendung des Nernstbrenners als Lichtquelle gemacht.

In neuester Zeit haben sich Evans und Antonoff[11]) mit der Absorption von Selendampf befaßt. Sie kommen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu dem Schluß, daß der Selendampf ein zweifaches Bandenspektrum besitze. Das eine, dessen Banden zwischen λ 3200 und λ 3800 liegen, tritt bei tiefer Temperatur auf und kommt einem mehr als zweiatomigen Molekül zu, während das andere mit Banden zwischen λ 3800 und λ 4700 als zum Molekül S_2 gehörig anzusehen ist. Dieses Spektrum tritt nur bei hohen Temperaturen auf. Meine Versuchsergebnisse stehen mit diesen Angaben nicht im Widerspruch.

Nr. 1. Füllung 0,4 mg.

Bei einer Temperatur des Dampfes zwischen 600 und 650° fand ich keine Spur von Bandenabsorption im Dampf, erst wenn ich auf tiefere Temperaturen herunterging, traten Banden auf, die nach Rot abschattiert waren. Ich habe eine Aufnahme bei 450° gemacht. Die Banden waren sehr schwach und Kanten an ihnen nicht zu erkennen. Beim Ausmessen wurde auf die Bandenmaxima eingestellt. Diese haben die folgenden Wellenlängen:

Tabelle Nr. III.

3295	3362	3437	3500	3576
3316	3385	3460	3512	3599
3388	3419	3487	3542	3614

Der mittlere Fehler beträgt dabei etwa 3 A.-E. Die Maxima mußten durch Anpunktieren im Mikroskop kenntlich gemacht werden. Das absorbierende Molekül ist das Molekül S_6. Leider haben bei dieser tiefen Temperatur keine Gasdruckmessungen erfolgen können. Preuner und Schupp geben die erste Dissoziationsisotherme für 550°. Aus ihr ergibt sich für *v* schon der Wert 2,8, mit fallender

Temperatur nimmt nun v sehr stark zu, so daß bei 450° fast ausschließlich S_6-Moleküle im Dampf zugegen sein müßten.

Nr. 2. Füllung 1,7 mg. Temperatur zwischen 600 und 650°. Das Spektrum zeigt unscharfe, nach Rot abschattierte Banden. Trotzdem habe ich eine Ausmessung des Spektrums vorgenommen. Bandenkanten liegen bei:

Tabelle Nr. IV.

3616	3684	3760	3828	3921
3635	3695	3771	3845	3942
3645	3708	3782	3856	3962
3657	3718	3794	3882	3980
3669	3739	3814	3906	4003
—	—	—	—	4021

Diese Banden gehören nach den Erörterungen auf Seite 20—21 mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit dem Molekül Se_2 an. Ihr Spektralbezirk deckt sich nicht mit dem von Evans und Antonoff angegebenen. Die Banden reichen weiter ins Ultraviolett hinein und dringen nicht so weit ins Sichtbare vor. Diese Differenz kann sich dadurch erklären, daß ich mit einer viel geringeren Schichtdicke und bei viel tieferen Temperaturen als sie arbeitete.

Nr. 3. Füllung 3 mg. Temperatur 650°. Der Dampf war schwach braun gefärbt. Die Banden, die schärfer sind als in Fig. 9, sind ausgedehnt von 3900—4400. Ihre Kanten besitzen die Wellenlängen von Tabelle Nr. V.

Tabelle Nr. V.

3978	4052	4156	4262	—
3987	4072	4170	4282	—
3998	4083	4179	4292	—
4020	4088	4192	4301	4347
4027	4119	4214	4315	4351
4037	4135	4227	4334	—
—	—	4248	4339	—

Dieses Spektrum, das z. T. scharfe Bandenkanten hat, ist in Fig. 9 in 5 maliger Vergrößerung wiedergegeben.

Man erkennt auf diesem Photogramm sehr gut die Auflösung einzelner Banden in Linien und auch eine Verschiedenheit in der Schärfe der Bandenkanten.[12])

Nr. 4. Eine Füllung von 6 mg zeigte Absorptionsbanden zwischen λ 4500 und λ 3900.

Absorption des Tellurdampfes.

Der Dampf wurde im Gefäß Nr. 3 durch Einfüllung von 2, 1 und 0,5 mg Substanz in verschiedener Dichte erzeugt. Nr. 1 und 2 wurden mit dem Gitter und Nr. 3 mit dem Prismenspektrograph untersucht; als Lichtquelle wurde beide Male der Nernstbrenner verwandt. Die Absorption des Tellurdampfes ist zuletzt von Evans[13]) ausführlich untersucht worden. Er scheint im allgemeinen mit größeren Dampfdichten als ich es beim Studium der Fluoreszenzerscheinungen zu tun hatte, gearbeitet zu haben; leider macht er keine genaueren Angaben über die untersuchten Dichten und Schichtdicken des Dampfes, so daß ein Vergleich meines Zahlenmaterials mit dem seinigen ausgeschlossen ist.

Nr. 1. Das Absorptionsspektrum der Füllung 2 mg zeigt eine verhältnismäßig große Anzahl von Absorptionsbanden. Die am weitesten nach Rot gelegenen Banden besitzen die schärfsten Kanten, während die Banden im Ultraviolett und äußersten Violett Auflösung in Linien zeigen. Von jenen ist in der folgenden Tabelle die Lage der Kanten, von diesen die Lage der Maxima gegeben.

Tabelle Nr. VI.

3849	4111	4302	4497	4699
3857	4126	4313	4512	4728
3869	4162	4330	4516	4744
3906	4178	4341	4530	4782
3923	4185	4358	4548	4796
3939	4204	4371	4568	4815
3959	4213	4378	4580	4850
3980	4229	4393	4600	4870
4004	4241	4416	4614	4902
4023	4257	4426	4624	—
4041	4267	4448	4651	—
4065	4283	4466	4668	—
4087	4295	4480	4692	—

Ich gebe dieses Spektrum in Fig. 10 in 6—7facher Vergrößerung wieder. Die Auflösung der Banden ist sehr deutlich zu verfolgen.[14])

Nr. 2. Füllung 1 mg. Dieses Absorptionsspektrum ist dem obigen ganz gleich gebaut. Die meisten Wellenlängen der Bandenkanten und Bandenmaxima koinzidieren innerhalb der Messungsfehler 1—2 A.-E. miteinander. Ich gebe daher nur den Bereich der Bandenabsorption an; er setzt ein bei λ 3800 und endet bei λ 4600.

Nr. 3. Füllung 0,5 mg. Die Absorption ist nur sehr schwach. Die Banden machen einen diffusen Eindruck; sie erstrecken sich von λ 4050 bis etwa λ 3800. Über die Abschattierung der Banden gilt für Tellur dasselbe wie beim Schwefel und Selen.

Die Versuchsergebnisse über die Absorption dieser drei Dämpfe lassen sich dahin zusammenfassen:

Schwefel, Selen und Tellur besitzen in Absorption ein Bandenspektrum mit nach Rot abschattierten Banden, das in seiner Zusammensetzung von Dichte, Temperatur und auch Druck in hohem Maße abhängig ist. Einige Banden des Selen- und Tellurspektrums zeigen bei der angewandten Dispersion Ablösung in Linien; von einer völligen Auflösung kann jedoch keine Rede sein. Wahrscheinlich werden diese auftretenden Linien bei größerem Auflösungsvermögen des Spektragraphen (ein Versuch, die Absorption der Dämpfe mit sehr großen Gittern zu untersuchen, wird zweifellos lohnend sein) sich wiederum als aus vielen Linien zusammengesetzt erweisen, so daß das ganze Spektrum außerordentlich linienreich sein würde und in seinem Linienreichtum dem Absorptionsspektrum des Jod, wie es seit einiger Zeit bekannt ist, nicht nachstände. Das Emissionsspektrum des Schwefeldampfes hat sich in dieser Weise aus ungeheuer vielen Linien zusammengesetzt gezeigt; in ihm kommen auf den Abstand der beiden *D*-Linien über 50 Linien, ohne daß völlige Auflösung erreicht gewesen wäre. Den Absorptionsspektren in gewisser Weise ähnlich verhalten sich die Fluoreszenzspektren; sie haben mit ihnen die Richtung der Abschattierung gemein, auch sie zeigen stellenweise Auflösung in Linien; indem ich sie weiterhin mit jenen in Beziehung setzen werde, lasse ich ihre Beschreibung folgen in der Reihenfolge, in der die Absorptionsspektren behandelt sind.

Das Fluoreszenzspektrum des Schwefeldampfes ist in Fig. 11 reproduziert. Es wurde wegen der geringen Helligkeit des Fluoreszenzlichtes mit dem Spektrographen in seiner alten Form aufgenommen unter Anregung des Dampfes mit dem Eisenbogen. Dennoch mußte um ein einigermaßen ausexponiertes Spektrum zu erhalten, bei einer Spaltbreite von 0,09 mm und bei Benutzung der außerordentlich empfindlichen Speedplatte 12 Stunden lang belichtet werden. Das auf dem Spalt entworfene Bild war nur ganz schwach zu sehen, und es war nicht immer zu erkennen, ob es die richtige Lage einnahm. Der Dampf wurde bei diesen Aufnahmen in Gefäß Nr. 4 erzeugt, da das Gefäß Nr. 1 bei den vielen vergeblichen Versuchen, ein annehmbares Spektrum zu erhalten, stark trübe und rissig

geworden war. Beim Öffnen roch es ganz schwach nach Schwefelwasserstoff. Das Spektrum ist 5 mal vergrößert und zerschnitten worden; die beiden Teile greifen ein kurzes Stück ineinander über.

Wie die Photographie zeigt, ist das Spektrum ein Bandenspektrum mit nach Rot abschattierten Banden, die beginnende Auflösung in Linien erkennen lassen; im Original selbst, das bedeutend mehr Details enthält als diese Kopie, ist das noch besser wahrzunehmen. Die Kanten selbst sind unscharf. Bei größerer Dispersion werden zweifellos diese Kanten schwinden, und mit der Auflösung der Banden wird ein ebenso linienreiches Spektrum gegeben sein, wie wir es im Emissionsspektrum im Geißlerrohr flüchtig schon kennen gelernt hatten. Auffallend in dem Spektrum ist eine Reihe heller Linien, die mit bestimmten Eisenlinien des Vergleichsspektrums scheinbar koinzidieren. Man findet ihrer 20—25. Um Eisenlinien, die etwa als diffuses Licht in den Spektrographen gelangt wären, kann es sich dabei nicht handeln, denn dann müßten alle stärkeren Eisenlinien im Fluoreszenzspektrum vertreten sein. Das Gegenteil ist eher der Fall; verschiedene, gar nicht so sehr starke Eisenlinien besitzen eine entsprechende im Fluoreszenzspektrum, während starke fehlen. Danach liegt hier Resonanzstrahlung vor, wenn man darunter verstehen will, daß das angeregte Licht dieselbe Wellenlänge hat wie das anregende. Die Absorption der anregenden Linien müßte indes minimal sein. Denn in den Absorptionsaufnahmen sind an den betreffenden Stellen weder Banden noch Linien zu erkennen. Das gesamte Spektrum dehnt sich aus von λ 4500 bis λ 3000. Ich habe das Spektrum ausgemessen von λ 4415 bis λ 3000. Für die Bandenmaxima siehe Tabelle Nr. VII.

Die mit einem Stern versehenen Zahlen koinzidieren mit entsprechenden Wellenlängen des Eisenspektrums. Ausgemessen wurde die 5 malige Vergrößerung mit einem in halbe Millimeter eingeteilten Maßstab, in dem immer über einen Bereich von 30—40 A.-E. linear interpoliert wurde. Der Messungsfehler beträgt dabei im Mittel etwa 1 A.-E.

Absorptions- und Fluoreszenzspektrum scheinen ineinander überzugehen (Stokessche Regel); jedenfalls berühren sie sich in ihrem Anfang bzw. Ende.

Man sieht aus der Tabelle, daß nur eine ganz geringe Anzahl von Absorptionsbanden mit Emissionsbanden zusammenfällt.

Die Fluoreszenz, angeregt durch andere Bögen als den Eisenbogen, z. B. Messing oder Quecksilber aufzunehmen, ist mir nicht

Tabelle Nr. VII.

Emission	Absorption	Emission	Absorption	Emission	Absorption
4415*	—	3716	—	3278	—
4405*	—	3711	—	3272	—
4383*	—	3697	—	3265	—
4355	—	3685	—	3243	—
4324	—	3654	—	3241	—
4308*	—	3645	—	3235	—
4272*	—	3636	—	3228	—
4260*	—	3626	—	3224	—
4251*	4252	3618	—	3219	—
4234	—	3609	—	3215	—
4195	4196	3598	—	3207	—
4172	—	3593	—	3203	—
4153*	—	3587*	—	3199	—
4144*	—	3585*	—	3196	—
4132*	—	3581*	—	3191	—
4078	—	3570*	—	3188	—
4067	—	3564*	—	3183	—
4062	4061	3556	—	3180	—
4046*	—	3521	—	3174	—
4028	—	3512	—	3171	—
4020	4021	3500	—	3164	—
4012	—	3491	—	3160	—
4005	—	3476	—	3156	—
3969	—	3465	—	3147	—
3945	—	3451	—	3135	—
3936	—	3447	—	3126	—
3927	—	3441*	—	3121	—
3910	—	3434	—	3114	—
3880	—	3428	—	3108	—
3874*	—	3417	—	3104	—
3850	—	3408*	—	3099	—
3853	—	3400	—	3087	—
3840	—	3396	—	3082	—
3833	—	3385	—	3076	—
3830	—	3381	—	3068	—
3820	—	3374	—	3060	—
3811	—	3370	—	3049	—
3802	—	3356	—	3647	—
3795	3793?	3350	—	3038	—
3770	—	3342	—	3633	—
3765	—	3338	—	3631	—
3759	—	3329	—	3028	—
3741	—	3322	—	3021*	—
3733*	—	3306*	—	3015	—
3723*	—	3291	—	3010	—

gelungen. Dagegen habe ich die Fluoreszenzspektra des Selens bei verschiedener Anregung photographieren können.

Die Fluoreszenz des Selendampfes, die bei Bestrahlung mit dem weißen Licht des Kohlebogens hervorgerufen wurde, war so hell, daß sich ihr Licht teilweise mit dem achromatisierten Prismenspektrographen bei ziemlich engem Spalt und auch mit dem Gitter analysieren ließ. Fig. 12 liefert eine zehnmalige Vergrößerung des kurzwelligen Teiles des Spektrums, wie es mit dem Prismenapparat bei einer Expositionszeit von 6—7 Stunden aufgenommen wurde.

Das ganze Spektrum, das sich als ein Bandenspektrum mit nach Rot abschattierten Banden erweist, reicht von 5700—3750, wenn mit dem nicht achromatisierten Apparate mit breitem Spalt gearbeitet wurde. Das Intensitätsminimum im Grün rührt von der unvollkommenen Sensibilisierung der Viridinplatte her; bei okularer Beobachtung ist von ihm nichts zu sehen.

Das Gitter lieferte ein Spektrum, das wegen seiner geringen Lichtstärke nicht wiedergegeben werden konnte. Von 6 bei zehnstündiger Belichtungszeit gemachten Aufnahmen ist eine gelungen. Natürlich war auf dieser nur der photographisch wirksamste Teil des Spektrums zu erhalten und in ihm auch nur die intensivsten Banden. Wegen Unterbelichtung zeigt sie lange nicht so viel Einzelr heiten wie 12, zeigt aber in hervorragendem Maße die Schärfe de- Bandenkanten. Sie macht den Eindruck, als ob beginnende Auflösung der Banden in Linien vorhanden wäre, die ihrerseits bei größerer Dispersion jedenfalls sich wiederum als ein Aggregat von Linien ausweisen würden. Den kurzwelligen Teil des Prismenspektrums habe ich ausgemessen nach derselben Methode, wie sie beim Schwefel auseinandergesetzt ist. Für die Bandenkanten siehe Tabelle Nr. VIII.

Nach Tab. IV, S. 45, findet ein Überschneiden des Emissionsspektrums und des zugehörigen Absorptionsspektrums, d. h. des Spektrums der Füllung Nr. 2 von λ 3750—λ 4020 statt, wobei verschiedene Male Koinzidenz entsprechender Banden aufzutreten scheint.

Das Spektrum der Selendampffluoreszenz, angeregt durch Eisenbogenlicht, mußte wiederum mit dem nichtachromatischen Apparat aufgenommen werden. Die Belichtungszeit betrug dabei 7 Stunden, die Spaltbreite 0,09 mm.

Im Grün ist dieses Spektrum wegen der Unempfindlichkeit der Platte nicht zum Ausdruck gekommen; darüber hinaus war die Intensität des Lichtes zu gering, um noch photographisch wirksam zu sein; okular waren im Grün und Gelb bei Beobachtung mit dem kleinen Spektroskop von Krüss noch Banden zu sehen. Im Ultra-

Tabelle Nr. VIII.

Emission	Absorption	Emission	Absorption
4439	—	4043	—
4420	—	4017	—
4369	—	4005	4003
4349	4347	3978	3980
4325	—	3964	3962
4307	—	3921	3921
4271	—	3908	3906
4261	4262	3874	—
4238	—	3850	—
4219	—	3816	3814
4191	4192	3804	—
4168	4170	3797	—
4148	—	3763	—
4108	—	—	—
4085	—	—	—
4064	—	—	—

violett schneidet das Spektrum etwa mit 3650 ab. Verglichen mit dem Spektrum in Fig. 12 findet man, daß die Struktur der Banden sich geändert hat.

Die Banden machen einen diffusen Eindruck, die Schärfe der Bandenkanten ist geschwunden. Den sechs starken Banden im äußersten Violett des Fluoreszenzlichtspektrums bei Anregung des Dampfes mit dem Kohlebogen entsprechen im letzteren ebenfalls sechs, die an derselben Stelle des Spektrums liegen. Sonst kann von einer Übereinstimmung schwerlich die Rede sein. Im äußersten Ultraviolett sind im Spektrum noch ein paar Banden vorhanden, die im Spektrum bei Anregung der Fluoreszenz mit weißem Licht fehlen.

Die Spektren der Fluoreszenz bei Anregung mit anderen Bögen als Kohle- und Eisenbogen, habe ich wegen ihrer Lichtschwäche nicht aufnehmen können. In der Zusammensetzung der Spektren des Fluoreszenzlichtes, hervorgerufen durch den Kohlebogen und den Uranbogen, hat sich kein Unterschied bemerkbar gemacht.

Die Fluoreszenzaufnahmen des Tellurdampfes sind alle mit dem Prismenspektrograph in seinem alten Aufbau gemacht. Fig. 14 zeigt das Spektrum bei Anregung mit dem Urankohlebogen in siebenfacher Vergrößerung. Die schwachen Banden im Grün bis Rot sind in der Photographie nicht wiedergegeben. Es wurde mit ziemlich engem Spalt gearbeitet und 7 Stunden lang belichtet. Aufnahmen, mit gleicher Expositionszeit, aber sehr engem Spalt ausgeführt, waren alle zu stark unterexponiert.

Immerhin sind die Banden im Grün stärker vertreten als im Photogramm der Selendampffluoreszenz.

Im Violett und Ultraviolett ist die Schwärzung nicht so intensiv, wie im Spektrogramm Fig. 12. Die Gesamtintensität ist weiter in den langwelligeren Teil des Spektrums verschoben, wo die Platten weniger empfindlich sind; daher erhält man trotz größerer Gesamthelligkeit,als die Selenfluoreszenz sie besaß, nur bei verhältnismäßig langer Expositionsdauer erst einigermaßen ausexponierte Aufnahmen.

Die Lage der Maxima der Banden, die wie breite Linien aussehen, ist in dem Bereich λ 4400—λ 3900 in Tabelle Nr. IX wiedergegeben:

Tabelle Nr. IX.

Emission	Absorption	Emission	Absorption
4404	—	4178	4178
4392	—	4167	—
4376	—	4160	4162
4374	—	4136	—
4365	—	4102	—
4342	4341	4089	4087
4326	—	4077	—
4304	4302	4062	4065 ?
4288	—	4040	4041
4275	—	4019	—
4271	—	3999	—
4257	4257	3982	3980
4240	4240	3968	—
4232	4229 ?	3957	3959
4214	4213	3933	—
4203	4203	3920	3923 ?
4187	4185	3907	3906

Das Spektrogramm des Fluoreszenzlichtes bei Anregung des Tellurdampfes mit dem Kohlebogen hat nur bei breitem Spalt und sehr langen Expositionszeiten aufgenommen werden können. Die Banden selbst sind sehr diffus. In seiner Intensitätsverteilung gleicht dieses Spektrum den vorigen vollständig. Wenn man von der geringeren Auflösung der Banden in ihm absieht, scheint es mit dem oben näher beschriebenen identisch zu sein.

Das Fluoreszenzspektrum, aufgenommen bei Anregung mit dem Eisenbogen, ist unter genau denselben Bedingungen aufgenommen wie 13.

Das Spektrum bricht wegen der Unempfindlichkeit der Platte bei λ 4600 ungefähr ab. Ins Ultraviolett reicht es aber sehr weit hinein; dort hat es seine Grenze bei λ 3000. Von Abschattierung in den Banden kann keine Rede sein.

Der langwelligere Abschnitt bis 3900, der für einen Vergleich mit dem obigen Spektrum der Tellurfluoreszenz in Frage kommen könnte, ist, was die Anordnung der Banden anbetrifft, von diesem stark verschieden ausgebildet; zudem sind die Banden diffuser. Die Banden jenseits 3900, die in dem andern Spektrum vollständig fehlten, erinnern teilweise sehr an das Aussehen von Linien. Wie im Schwefelspektrum tritt auch in diesem Resonanzstrahlung auf, besonders im kurzwelligen Teil.

Die Spektren der Fluoreszenz bei Anregung mit anderen als den vorgenannten Bögen habe ich wegen ihrer Lichtschwäche nicht photographieren können.

Aus den gemachten Darlegungen ergibt sich, daß der Bau der Fluoreszenzspektren komplizierter ist, als daß er sich mit den angewandten Hilfsmitteln hätte vollständig erkennen lassen; das würde erst bei Benutzung von Spektrographen mit hohem Auflösungsvermögen möglich sein. Aber die Schwierigkeiten, die sich solchen Untersuchungen entgegenstellen, sind überaus groß. Es käme vor allem darauf an, die Helligkeit der Fluoreszenz zu steigern, etwa in dem Maße, wie es Wood mit der Fluoreszenz des Joddampfes gelungen ist. Ich glaube nicht, daß das gelingen wird. Wegen des Übelstandes, daß die Dämpfe so hoch erhitzt werden müssen, sind Bestrahlungsmethoden, wie sie Wood ersonnen hat, ausgeschlossen. Im Falle eines Gelingens würden diese Spektren zweifellos dieselbe Mannigfaltigkeit der Erscheinungen aufweisen, die das Fluoreszenzspektrum des Jod zeigt. Die große Veränderlichkeit der Spektren beim Übergang vom Kohle- zum Eisenbogen, der Linienreichtum der verschiedensten Spektren dieser Elemente in Emission wie Absorption weisen darauf hin.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Es ist gezeigt worden, daß die Ansicht, daß alle Gase und Dämpfe mit selektiver Absorption fluoreszieren, durch die Auffindung der Fluoreszenz von Schwefel, Selen und Tellur eine neue Stütze erfahren hat.

Die Dämpfe dieser Metalloide fluoreszieren nur — im Gegensatz zu anderen bekannten fluoreszierenden Dämpfen — im überhitzten Zustande. Träger der Emission sind sehr wahrscheinlich die zweiatomigen Moleküle

Gegen Verunreinigungen und fremde Beimengungen ist die Fluoreszenz in hohem Maße empfindlich.

Die Dämpfe lassen sich durch Bestrahlung mit weißem Licht und dem Licht der Metallbögen fast ausnahmslos zum Leuchten anregen. Funkenentladungen waren nur beim Schwefeldampf wirksam.

Mit steigendem Atomgewicht der Elemente rückt das Anregungsgebiet aus dem Ultraviolett ins Sichtbare vor. Die Fluoreszenzspektra sind Bandenspektra mit, soweit sich das erkennen ließ, nach Rot abschattierten Banden. Das Fluoreszenzspektrum des Schwefels erweist sich schon bei der angewandten Dispersion als Pseudokantenspektrum.

Mit der Art der Anregung, d. h. ob durch weißes Licht oder durch das Licht von Metallbögen hervorgerufen, ändert das Fluoreszenzspektrum sein Aussehen.

Die Absorptionsspektren von allen drei Dämpfen in verschiedener Dichte wurden aufgenommen. Diese Dichten liegen zum größten Teil weit unter denen in Absorption bisher untersuchten Dampfdichten. Die Absorptionsspektra sind Bandenspektra mit nach Rot abschattierten Banden, die mit steigendem Atomgewicht der Elemente eine immer deutlichere Auflösung in Linien, die ohne Zweifel wiederum als Unterbanden anzusehen sind, zeigen. Sie sind mit Dichte, Temperatur und Druck sehr veränderlich.

Mit den Fluoreszenzspektren sind die Absorptionsspektren in Beziehung gesetzt worden. Das Fluoreszenzspektrum des Schwefels stößt unmittelbar an sein Absorptionsspektrum, bei den anderen Elementen findet ein Überschneiden beider statt, wobei Koinzidenz von Emissions- und Absorptionsbanden auftritt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Konen und mit Apparaten ausgeführt, die aus Mitteln der Jagor-Stiftung, der Solvay-Stiftung und dem Elisabeth Thompson-Fund von Prof. Konen beschafft wurden. Insbesondere wurden die benutzten Quarzapparate, Platten, Materialien usw. aus einer Bewilligung der Solvay-Stiftung beschafft, für die auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Konen für das Interesse, das er an dieser Arbeit zeigte, und für seine stets hilfreiche Hand herzlichst zu danken.

Anmerkungen.

1) Steubing, Fluoreszenz der Elemente in der 6. Gruppe des periodischen Systems der Elemente: Schwefel-, Selen- und Tellurdampf. Physikalische Zeitschrift. **14.** 1913. S. 887—893.

2) Steubing gibt die Temperatur der beginnenden größten Fluoreszenzhelligkeit um 50° niedriger an als ich. Das ist vielleicht so zu deuten: Das Platin-Iridiumnetz, mit dem er seine Quarzgefäße erhitzt, muß schon bei Temperaturen von 400—450° stark glühen. Bei 500° und darüber drückt die eintretende Weißglut des Netzes infolge Kontrastverminderung das Maximum der Fluoreszenzhelligkeit notwendig herab.

3) Preuner, Schupp u. Brockmüller, Zeitschr. f. Physik. Chemie. **68.** 1909/10. 129—144; **81.** 1912. 129—169.
4) Preuner u. Schupp, Zeitschr. f. Physik. Chemie. **81.** 1913. 129—164.
5) Steubing findet ungefähr dieselben Grenzen.
6) Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei H. Finger. Diss. Münster 1909.
7) H. Könemann. Diss. Münster 1913.
8) H. Papenfus, Diss. Münster 1911.
9) W. Huppers, Diss. Münster 1913.
10) Graham, Proceedings of the Royal Society of London. **84.** 311—324. 1910.
11) Evans u. Antonoff, The Absorption of Selenium Vapour and the Effect of high Temperatures upon it. Astrophysic. Journal 1913. S. 177—187.
12) Evans und Antonoff nehmen in ihrer Arbeit keine Notiz von dieser Auflösung.
13) Evans, The Absorption Spectrum of Tellurium Vapour and the Effect of high Temperature upon it. Astrophysic. Journal. **36.** 1912. 228—239.
14) Evans macht über diese Auflösung keine Angaben. Sie ist in den von ihm veröffentlichten Spektrogrammen nicht zu erkennen.

Sammelreferate.

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Ed. Schloemann.

Vorwort.

Der nachstehende Bericht gibt nur solche Arbeiten wieder, die im physikochemischen Sinne unsere Kenntnisse von der Natur photographischer Vorgänge bereicherten oder die Beziehungen der photographischen Verfahren zur reinen Chemie berührten. Als Berichtszeit wurde im allgemeinen das Jahr 1914 eingehalten, doch wird man es bei dem erstmaligen Erscheinen eines derartigen Berichtes an dieser Stelle erklärlich finden, wenn auch auf einige wichtig erscheinende Arbeiten früherer Jahre zurückgegriffen wurde. Eingangs sei darauf hingewiesen, wie die jüngste Entwicklung der wissenschaftlichen Photographie in der entsprechenden Abteilung der Ausstellung für Buchgewerbe und Graphik in Dresden vor Augen geführt wurde (vgl. E. Goldberg, Phot. Rundsch, **51.** 213). Auch zeigte ein Bericht von K. Mees über die Laboratoriums-Einrichtungen der Eastman-Kodak-Werke in Rochester, welche Beachtung besonders den physikochemischen Forschungsmethoden seitens der photographischen Großindustrie geschenkt wird (Phot. Rundsch. **51.** 200).

1. Silber und seine Verbindungen.

Nach Glowczynski sind die Stasschen AgCl-Modifikationen hoher Löslichkeit durch Solubilisatoren verunreinigt gewesen, denn gut gereinigte AgCl-Präparate zeigten nur geringe Löslichkeitsunterschiede. Die Löslichkeit wächst mit der Dispersität. Die beim Fällen mit konzentrierter KCl-Lösung erhaltenen AgCl-Niederschläge zeigten je nach Art der Fällung verschiedene Löslichkeit, während Fällungen mit verdünnter KCl-Lösung Produkte von konstanter Löslichkeit ergaben. Die Tatsache, daß sich AgCl in hochverdünnten KCl- und NH_4Cl-Lösungen stärker

löst als es das Massenwirkungsgesetz erlaubt, kann nur durch Solubilisation oder Komplexbildung erklärt werden. Die Erhöhung der Löslichkeit durch HNO_3 ist nur auf Solubilisation zurückführbar (Kolloidchem. Beihefte **6.** 147). — P. de Heen fand, daß die größere Lichtempfindlichkeit von frisch gefälltem Chlorsilber gegenüber älterem auf der lockeren Bindung des ersteren beruht. KOH-Lösungen steigern die Lichtempfindlichkeit, weil sie eine latente chemische Dissoziationswirkung ausüben. Kathodische Behandlung lockert die Bindung in AgCl und macht es lichtempfindlicher. Anodische Behandlung bewirkt das Gegenteil. Wird derartig vorbehandeltes Halogensilber reduziert und das Ag wieder in AgCl zurückverwandelt, so entstehen Produkte verschiedener Empfindlichkeit (Bull. Acad. roy. Belgique Classe des sciences **1913.** 680; Chem. Zentralbl. **85.** I. 599). — A. Guntz und A. A. Guntz jun. erhielten Hydrate des Silberfluorids aus konzentrierter, mit AgOH im Überschuß gesättigter HF. Die Bildung von kristallinischem Ag_2F gelang durch Einwirkung von 65,5 % AgF-Lösungen auf met. Ag (C. r. de l'Académ. des sciences **157.** 977; Chem. Zentralbl. **85.** I. 115). — L. Wöhler verbesserte die Darstellungsweise des Ag_2F und analysierte es. Die Existenz eines Silbersubhaloids, bei dem kein Gemenge von Silber, Silberoxyd und Halogensilber vorliegt, erscheint danach bei F gesichert (Zeitschr. f. anal. Chem. **53.** 375). — Ag_2F kristallisiert in großen Oktaedern und läßt sich von AgF auf Grund seiner Unlöslichkeit in absolutem Alkohol leicht trennen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **78.** 239; Chem. Zentralbl. **84.** I. 14). — P. Sachs und L. Vanino gelangten entgegen Wöhler zu dem Resultate, daß aus AgF und Ag kein einheitliches Ag_2F entstehen kann (Zeitschr. f. analyt. Chem. **53.** 154). — H. Braune und F. Koref bestimmten die Bildungswärmen von Blei- und Silberhalogeniden und fanden, daß die gefundenen Werte mit dem Nernstschen Wärmetheorem in guter Übereinstimmung stehen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **87.** 175). — Nach C. Sandonnini und G. Scarpa geben LiBr, LiJ und NaBr mit den Ag-Salzen von gleichem Anion Mischkristalle verschiedener Typen. Infolge der Elektropositivität des Li und Na konnten hier nicht wie beim K die Bildungen von Verbindungen mit den Ag-Salzen nachgewiesen werden (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **22.** II. 517; Chem. Zentralbl. **85.** I. 615). — Wie G. Scarpa nachwies, nimmt bei der Entstehung von Doppelsalzen zwischen den Ag-Halogeniden und $AgNO_3$ die Komplexbildung vom Chlorid über Bromid zum Jodid zu, d. h. mit der Verminderung der Elektroaffinität des Anions (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **22.** II. 452; Chem. Zentralbl. **85.** I. 227). — Die Widerstandsfähigkeiten verschiedener Adsorptionsverbindungen, speziell von Halogensilber mit Ag gegen Oxydations- und Reduktionsmittel besprach Lüppo-Cramer (Phot. Corr. **51.** 299). — Den Dissoziationsgrad von geschmolzenem AgCl und AgBr hat G. Schulze bestimmt (Zeitschr. f. Elektrochemie **1913.** 122). — Nach Baedecker nimmt AgJ freies J auf und wird in diesem Zustande zum Elektrizitätsleiter (Phys. Zeitschr. **1912.** 1080). — Während feuchtes Ag_2O nicht lichtempfindlich ist, wird es nach E. H. Madsen bereits beim Trocknen auf 85° C. durch Licht reduziert (Chem. Zentralbl. **84.** I. 507). — Das Verhalten des Silberazids wird unter „Latentes Bild" besprochen. — Eine Ag-Bestimmungsmethode mit einer Reaktionsempfindlichkeit von 0,000005 g beschreiben G. Ma-

latesta und E. Di-Nola (Boll. Chim. Farm. **52.** 533; Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem. **9.** 99).

2. Kolloidchemie.

Eine Übersicht über die jüngsten Fortschritte der allgemeinen Kolloidchemie wurde von Th. Svedberg gegeben (Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **47.** 12). — Vgl. auch E. Kindscher (Fortschr. der Chem. Physik u. phys. Chem. **10.** 129), — Nach den Diskussionen, die K. Schaum über die Lichtwirkungen auf Kolloide anstellte, handelt es sich bei Dispersitätsverminderungen nicht um eine direckte Lichtwirkung auf die heterogenen Trennungsflächen, sondern um eine chemische Einwirkung auf das Dispersionsmittel oder auf die Fremdkörper (Elektrolyte usw.). Auch bei Dispersitätsvergrößerungen wird keine rein physikalische Veränderung vorliegen, da z. B. die Zerstäubung in Halogensilberschichten wohl zu einer Aufrauhung, nicht aber zu einer eigentlichen Dispergierung führt. Bei Adsorptionsbeschleunigung und -verzögerung handelt es sich vielfach um einen in der obersten belichteten Schicht verlaufenden photochemischen Prozeß, bei dem eine feste Phase abgeschieden wird, also um eine reine Wärmewirkung. Konzentrationsverschiebungen beruhen auf einer an den belichteten Stellen besonders starken Verdunstung des Dispersionsmittels und der dadurch bedingten Konvektionsströmung. Die Möglichkeit einer photophysikalischen Konzentrationsverschiebung scheint ein Kriterium für den Suspensionscharakter einer Lösung zu bilden (Haupt-Vers. d. Ver. Deutsch. Chem. Bonn 1914). — R. Marc studierte die Neigung der Kristalle, kolloide Stoffe zu adsorbieren und erläuterte die Adsorption von Kristallteilchen durch amorphe Stoffe an einer Reihe von Beispielen (Kolloid-Zeitschr. **13.** 281). — Bei der Beeinflussung der Dissoziation von Elektrolyten durch die Gegenwart kolloider Stoffe beobachteten E. Paterno und M. Cingolani, daß die Konstante der Schmelzpunktserniedrigung sich bei Zusatz von Gummi arabicum und Dextrin nur wenig änderte und sich unabhängiger von der Konzentration der Elektrolyte erwies, als wie es bei reinem Wasser der Fall war. Im Falle des Tannins werden die Resultate durch die große Adsorptionsfähigkeit dieses Kolloides ungleichmäßig beeinflußt (Kolloid-Zeitschr. **14.** 74). — J. Gróh empfahl die Zersetzung von H_2O_2 als Messungsmethode für die Schutzwirkung von Kolloiden; denn die katalytische Kraft, mit der ein Metallsol H_2O_2 zersetzt, ist der freien Oberfläche des Atoms proportional (Zeitschr. f. phys. Chemie **88.** 414). — Nach den Versuchen von E. Rosenbohm ist die Quellungswärme von Gelatine eine Funktion des aufgenommenen Wassers und erfährt in NaCl- und KCl-Lösungen proportional deren Salzgehalt eine Steigerung. Aus dem Verhalten anderer Salze läßt sich die Annahme rechtfertigen, daß die Dissoziation der Salzlösungen die Ursache der Erhöhung der Quellungswärme ist (Kolloidchem. Beih. **6.** 177). — G. S. Walpole stellte fest, daß der Brechungsexponent der Gelatine bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Konzentration und unabhängig davon ist, ob die Gelatine in Sol- oder Gelform befindlich oder mit Säuren, Alkalien oder Salzen versetzt ist (Kolloid-Zeitschr. **13.** 241). — O. Scarpa untersuchte die umkehrbare Überführung emulsoider Gummi- und Gelatinelösungen in den suspensoiden Zustand. Die Ge-

latine zeigte im reversiblen Zustande in hohem Grade Kataphorese und ist elektronegativ. Die nachgenannten Elektrolyte bewirkten statt einer Fällung den Übergang aus der opaleszenten Suspension in eine anscheinend homogene Lösung: NaCl, KCl, $BaCl_2$, K_2CrO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH (Kolloid-Zeitschr. **15.** 8). — Lüppo-Cramer besprach ausführlich die Adsorptionswirkungen der Gelatine bei photographischen Prozessen (Phot. Corr. **51.** 187). — Bei der Ausflockung von Gelatineemulsionen durch Gummi arabicum bildet sich nach Ansicht desselben Forschers eine Adsorptionsverbindung, welche die Gelatine ihrer stärkeren Schutzwirkung beraubt. Es scheint, daß die Ausflockung an einen bestimmten Dispersitätsgrad des emulgierten Körpers geknüpft ist (Phot. Corr. **51.** 111). — Die von Sheppard und Mees zuerst in Erwägung gezogene Funktion der Gelatine als Filter gegen Keimwirkung wurde von Lüppo-Cramer aufs neue an Vergleichen mit bindemittelfreiem AgBr untersucht. Auch die Art, in der die Bildung des bei der Entwicklung entstehenden Silbergels von der Gelatine beeinflußt wird, wurde hier berücksichtigt (Kolloid-Zeitschr. **10.** 182). — Raph. Ed. Liesegang diskutierte die Bildung allseitig geschlossener und kommunizierender Hohlräume durch Innenschrumpfung infolge des Elastizitätsverlustes der peripheren Gallertteile u. a. auch bei Gelatine (Kolloid-Zeitschr. **15.** 18). Derselbe Forscher beschrieb ein sicheres Zustandekommen rhythmischer Fällungen von Silberchromat in alkalihaltigen Gelatinegallerten durch eindiffundierendes Silbernitrat (Zeitschr. f. phys Chem. **88.** 1). — In mehreren kolloidchemischen Studien untersuchte Lüppo-Cramer die Befunde verschiedener Forscher über die Permeabilität der Kollodiumschichten. Viele Widersprüche lassen sich auf die verschiedene Natur der Kollodiumhaut zurückführen. Die wasserlöslichen Bestandteile der Schicht, die Präservative, halten die Poren auch nach dem Eintrocknen offen, ebenso wie die dem Kollodium einverleibten unlöslichen Fremdkörper gegen den Zusammentritt des Gefüges wirken. Die Wirkung des pressenden Druckes der eintrocknenden Schicht und die Merkmale der Reifung wurden besprochen. Die vermehrte Schleierbildung der eingetrockneten Kollodiumplatten gegenüber den noch gequollenen wurde durch verminderte Schutzwirkung des Kollodiums erklärt. Die Bedeutung kolloidaler Substanzen in der Kollodiumschicht als Filter gegen Keimwirkung wurde im Anschluß an die bekannten Forschungsergebnisse von Abney, Liesegang, Zsigmondy, Reinders, Sheppard und Mees hervorgehoben (Phot. Corr. **50.** 227). — Lüppo-Cramer nahm an, daß die Durchsichtsfarbe der Silbergelatinesole eine Funktion der Teilchengröße ist, und zwar verschiebt sich mit steigendem Dispersitätsgrad das Absorptionsmaximum nach den kürzeren Wellenlängen. Darstellungsmethoden farbiger Silbersole sind: 1. Auslösung einer Silberreduktion durch variierte Keimzahl. 2. Direkte Teilchenvergrößerung analog der physikalischen Entwicklung. 3. Bei gleicher Keimzahl und gleicher zur Reduktion disponibeler Silbermenge wird durch steigenden Citratzusatz zur Reduktionsmischung ein höherer Dispersitätsgrad erlangt (Phot. Rundsch. **51.** 286). — Die Möglichkeiten der Entstehung von verschiedenen Formen und Farben des Silbers wurden auch in einer Abhandlung über die Lichtreifung der Aristoschichten dargelegt (Phot. Ind. **1914.** 542). — Derselbe Forscher

zeigte, in welcher Weise die Gegenwart von Citronensäure (Citratbildung) und OH-Ionen bei der Reduktion von Silbernitratlösungen durch Entwicklersubstanzen den Dispersitätsgrad des Silbers beeinflußt. Der höchstmögliche Dispersitätsgrad entsteht, wenn beide Momente gleichzeitig in Wirksamkeit treten (Kolloid-Zeitschr. **14**. 186). — Auch die von Lüppo-Cramer angedeuteten Beziehungen der Kolloidchemie des Silbers zur Poitevinschen Photochromie und zur Solarisation in rotem Licht (Herschel-Effekt) sind hier zu erwähnen (Phot. Rundsch. **51**. 286). — S. H. Long stellte kolloidales Silber im elektrischen Lichtbogen her und bestätigte die Abhängigkeit der Farbe der Silberkolloide von der Teilchengröße. Beim Anwachsen der letzteren durchlaufen die Farben die Streifen Gelb, Rot, Grün, Blau (Kolloid-Zeitschr. **14**. 136.; Chem. Zentralbl. **85**. I. 1811). — Die Beziehungen zwischen Konzentration und Farbe kolloidaler Silberlösungen studierte A. Pieroni an Lösungen, die aus $AgNO_3$ in Pyridin bestanden und durch Pyridin reduziert wurden (Zeitschr. f. angew. Chem. Aufsatzteil. **1914**. 114). — Durch bloßes Kochen mit Wasser führte Lüppo-Cramer schwarzes Negativsilber in kolloidales Silber über. Dieses so peptisierte Silber hatte eine durchschnittliche Teilchengröße von 160 $\mu\mu$ (Kolloid-Zeitschr. **11**. 184). — Durch Reduktion von Silbersalzen mit Ameisensäure bei Gegenwart von Spaltungs- und Abbauprodukten des Glutins und durch Eindampfen der kolloiden Silberlösung erhielten C. Keller und A. Schwarz festes Silberhydrosol in beständiger Form (D.R.P. 260849). — Ein klarlösliches Agar-Agar-Präparat, das vielleicht von Bedeutung für die Emulsionstechnik werden kann, erhält die Chem. Fabr. E. Merck in Darmstadt dadurch, daß sie käufliches Agar-Agar in heißem Wasser löst, filtriert, erstarren und gefrieren läßt und nach dem Auftauen wäscht (D.R.P. Kl. 30^h 272145).

3. Emulsion und Reifung.

a) Halogensilber-Gelatineemulsionen. Die vielumstrittene Frage nach der Wirkung des AgJ in AgBr-Gelatineemulsionen ist emulsionstechnisch von größter Bedeutung. Lüppo-Cramer stellte bei der Behandlung unbelichteter AgBr-Gelatine mit KJ-Lösung bei nachfolgender physikalischer Entwicklung fest, daß die Empfindlichkeit bei der Anwendung einer sehr stark verdünnten KJ-Lösung wächst, bei Anwendung einer konzentrierten Lösung aber herabgedrückt wird. Die Grenze zwischen beiden Konzentrationsgraden liegt bei 0,1—1 % KJ. Bei direktem Zufügen des Jodsalzes zur flüssigen AgBr-Emulsion liegt das Maximum der Empfindlichkeits-Steigerung zwischen 1 und 10 % AgBr berechnet auf das zum Ansatz verwendete $AgNO_3$. Es wurde auf die Möglichkeit des Zustandekommens einer Doppelverbindung zwischen AgBr und AgJ auf der Kornoberfläche im ersten Stadium der Einwirkung und auf die spätere Umwandlung in reines AgJ hingewiesen. Die Wirkung ist vor und nach der Belichtung die gleiche, was Lüppo-Cramer dadurch erklärt, daß beim bereits belichteten AgBr die der physikalischen Entwicklung schwer zugänglichen Silberultramikronen durch Umwandlung des AgBr in AgJ bloßgelegt werden, während andererseits bei der Belichtung des auf dem AgBr als Pseudomorphose entstandenen Jodsilbers mehr aktives Keimmaterial gebildet wird. Für die Emulsionstechnik läßt sich kein allgemein gültiges Optimum des AgJ-Gehaltes feststellen,

weil hier der Bromsalzüberschuß und die Ammoniakmenge während der Reifung von großem Einfluß auf die Bildung des Jod-Brom-Silbers in topographischer Hinsicht sind. Bei nachfolgender chemischer Entwicklung kommt für den Einfluß des AgJ während der Reifung in Betracht: Verminderung der Löslichkeit des AgBr im Sinne der Oswald-Reifung, Veränderung der spektralen Lichtabsorption, Beschleunigung der Entwicklungskeim-Bildung durch das im AgBr festgelöste AJ (Phot. Corr. **50.** 460). — Die Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., in Steglitz-Berlin vereinigte AgBr-Gelatineschichten sehr verschiedener Gradation, die aber auf gleiche Lichtarten verschieden reagieren. Es soll durch Anwendung eines passenden Farbfilters möglich sein, das Licht nur auf verschiedene Teile der Schicht wirken zu lassen und so von Objekten verschiedener Gradation stets normale Abbildungen zu erhalten (D.R.P. 250183). — Auf die Wirkung des Hydrazins und seiner Derivate bei der Solarisation komme ich noch bei der Besprechung der Umkehrerscheinungen zurück. Hier sei erwähnt, daß auch die Eigenschaft des Hydrazins als chemischer Sensibilisator von W. H. Caldwell benutzt wurde, um Entwicklungspapiere gleichzeitig als Auskopierpapiere zu verwenden (Brit. Journ. of Phot. Almanac **1913.** 639). — Die Entstehung und Erkennung von Emulsionsfehlern infolge Bakterienwirkung wurde von Lüppo-Cramer besprochen (Phot. Ind. **1912.** Heft 31). — Derselbe Autor nimmt an, daß die sogenannten Trockenränder durch die von Liesegang beschriebenen Trocknungs-Diffusionen veranlaßt sind. (Kolloid-Zeitschr. **14.** 34).

b) Kollodium- und Eiweißemulsionen. Louis Enjolvas steigerte die Empfindlichkeit der AgBr-Kollodiumemulsionen dadurch, daß er die präparierten Platten mehrere Stunden lang in einem gelatinehaltigen NaBr-Bade einer Temperatur von ca. 90^0 aussetzte und nach der Abkühlung mit NH_3 behandelte (Phot. Ind. **1913.** 594). — Nach E. Lehmann und P. Knoche ist in AgBr-Eiweißemulsionen eine Erhöhung der Empfindlichkeit um das 30fache der ursprünglichen ohne Kornvergrößerung möglich. Die erreichte absolute Empfindlichkeit entspricht derjenigen von Entwicklungspapieren und Diapositivplatten. Einer praktischen Verwendung bereitete die eintretende Koagulation zunächst Schwierigkeiten, doch konnten bei Verwendung geeigneter Salze Reifungstemperatur und Empfindlichkeit ohne Koagulationsgefahr erheblich gesteigert werden. Die Empfindlichkeit bereits getrockneter AgBr-Eiweißplatten steigt beim Behandeln mit H_2O-Dampf (Zeitschr. f. Reprod.-Tech. **1914.** 8 u. 90; P. Knoche, Dissert., Berlin 1914).

c) Reifungsvorgänge. K. Endell nimmt allgemein als Ursachen der Kornvergrößerung an: 1. Plötzliche Energieabgabe bei Temperaturerhöhung. 2. Intermediäre Verdampfung kleinster Teilchen. 3. Intermediäre Lösung kleinster Teilchen nach Oswalds Prinzip. Hierzu seien auch die Reifungserscheinungen bei Silberhaloiden zu rechnen (Silikat-Zeitschr. **2.** Dez. 1913). — Wie Dreaper eine Analogie zwischen der Reifung des Baryumsulfates und der des Bromsilbers beim Übergange aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand beobachtete, so stellte Lüppo-Cramer fest, daß HgJ_2 im Lichte aus der gelben in die rote Modifikation übergeht. Hierbei nimmt der Dispersitätsgrad ab. Eine anfängliche Zerstäubung bei nachfolgender Kondensation scheint

wahrscheinlich (Phot. Rundsch. **50**. 268). — Derselbe Forscher hob hervor, daß Gelatine das AgBr nicht chemisch sensibilisiere. Die Reifung bestehe hauptsächlich im Anwachsen größerer Teilchen auf Kosten kleinerer (nach Oswald). Nebenher laufe eine nur spurenweise Reduktion des AgBr durch die Gelatine (Kolloid-Zeitschr. **10**. 182). — Die Reifungsverhinderung durch Säuren, besonders Citronensäure, erklärte Lüppo-Cramer dadurch, daß die zur Kornvergrößerung erforderliche intermediäre Lösung der Silberhaloide in Haloidsalzlösungen in Form von Komplexbildungen durch schwache Säuren wie Citronensäure hintangehalten wird, bzw. bereits gebildete Komplexe wieder gespalten werden (Phot. Corr. **51**. 303). — Bei auf Glas gegossenen Aristoschichten wies derselbe Forscher eine Lichtreifung nach, deren Zustandekommen an Wasserfeuchtigkeit der Schicht geknüpft ist, da nur in diesem Falle die für das Entstehen der Oswald-Reifung erforderliche Diffusion möglich ist (Phot. Ind. **1914**. 542). — J. Gädicke studierte die Ammoniakräucherung von Trockenplatten, ohne einen Wert für die Praxis dabei feststellen zu können (Phot. Wochenbl. **40**. 169). — Die von M. Schneider gemachte Beobachtung, daß durch Zusatz von Ammoniumsalzen die Empfindlichkeit der Celloidinemulsionen bis zu derjenigen hochgereiften Bromsilbers gesteigert werden kann, bedarf der Nachprüfung (Phot. Ind. **1914**. 998).

4. Analytische Methoden zur Emulsionstechnik.

E. Valenta bestimmte den Gehalt der Emulsionen an AgJ durch Reduktion des Halogensilbers mittelst naszierendem H, Freimachen des J durch salpetrige Säure, Lösen desselben in CS_2 und Titration des Jods mit $Na_2S_2O_3$ (Phot. Corr. **51**. 122). — Chlor, Chloride, freie und gebundene schweflige Säure in Gelatine wurden neu bestimmt von R. W. Sindall und W. Bacon (The Analyst **39**. 20; Chem. Zentralbl. **85**. I. 824). — Icilio Guareschi bestimmte Br neben J und Cl durch das Schiffsche Aldehydreagenz (Zeitschr. f. anal. Chem. **52**. 451). — F. A. Gooch und H. J. Cole verwendeten Tellursäure zur Bestimmung von Br bei Gegenwart von Cl in Halogensalzen (Amer. Journ. Science Silliman **37**. 257; Chem. Zentralbl. **85**. I. 1777). — Der Gebrauch von Selensäure für diesen Zweck wird von F. A. Gooch und P. L. Blumenthal beschrieben (Amer. Journ. Science Silliman **35**. 54; Fortschr. der Chem., Phys. u. physik. Chem. **9**. 105) — P. Poetschke gab eine Methode zur SO_2-Bestimmung in Gelatine an (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 980; Chem. Zentralbl. **85**. I. 503). — Bei der erwiesenen Abhängigkeit des Charakters der Halogensilbergelatine-Emulsionen vom natürlichen Waschwasser sei auf nachstehende Arbeiten über Wasseranalysen hingewiesen. Halogenbestimmungen: Lombard (Bull. Soc. Chim. **13**. 1006). — L. W. Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. **53**. 359). — Härtebestimmungen: L. W. Winkler (Zeitsch. f. anal. Chem. **53**. 409.) — Jul. Zink und Friedr. Hollandt (Zeitschr. f. angew. Chem. **27**. 437). — E. Hockmann (Pharm. Zentralbl. 55. 435). — J. D. Ruigs (Chem. Weekblad **11**. 599; Chem. Zentralbl. **85**. II. 951). — Cl. Bahlmann (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 209; Chem. Zentralbl. **85**. I. 1520). — Eisenbestimmungen: F. Gothe (Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genußmittel **27**. 676). — Jul. Zink und R. Liere (Journ. f. Gasbel. **57**.

956). — Eine Cu-Bestimmung im Leitungswasser führte L. W. Winkler aus (Zeitschr. f. angew. Chem. **27.** 544). — Wesen, Wert und Grenzen der biologischen Wasseranalyse wurden von A. Thinemann besprochen (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Gen.-Mittel **27.** 273; Chem. Zentralbl. **85.** I. 1520).

5. Struktur photographischer Schichten.

Nach E. G. Goldberg muß bei dem Auflösungsvermögen photographischer Platten unterschieden werden zwischen dem Trübungsfaktor, der als Maß der optischen Trübung einer Emulsion zu betrachten ist, und der Auflösungsgrenze, die abhängig ist von dem Grad der Verschiedenheit in der Lichtempfindlichkeit einzelner Emulsionskörner. Derselbe Forscher beschrieb Methoden zur zahlenmäßigen Bestimmung des Trübungsfaktors und zur relativen Ermittelung der Auflösungsgrenze (Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 77). — Als Ergänzung dieser Befunde können die Untersuchungen W. Scheffers über das Auflösungsvermögen dienen, die er bei seinen Studien über Objektiv- und Bildschärfe anstellte (Phot. Rundsch. **50.** 301). — Die Lichtfortpflanzung in inhomogenen Medien, speziell in Lippmann-Schichten, untersuchte K. Försterling (Physik. Zeitschr. **1913.** 265). — Nach Francis Frary und Guy Woofelt schwankt die Silberkorngröße in nassen Kollodiumplatten bei normaler Konzentration des Eisenentwicklers zwischen 0,002 und 0,003 mm, bei verdoppelter Entwicklerkonzentration und bei auf die Hälfte reduzierter Belichtungsdauer zwischen 0,005 und 0,009 mm (Brit. Journ. of Phot. **1912.** 879). — A. Boutaric wählte eine Suspension von AgCl in H_2O, um rein optisch die Beziehungen zwischen Absorptionsvermögen und Polarisation des zerstreuten Lichtes festzustellen. Danach ändert sich die Menge des durchgehenden Lichtes und die Polarisation in gleicher Weise (La Radium **11.** 74; Chem. Zentralbl. **85.** II. 6). — Lüppo-Cramer brachte einige weitere Beispiele zur Aufklärung Liesegangscher Ringe und ähnlicher Strukturen auf Bromsilbergelatine (Phot. Corr. **51.** 156). — Eigenformen der Chromatgelatine, die im Dunkeln bei verzögerter Eintrocknung der Schicht entstanden waren, gab R. Ed. Liesegang wieder (Phot. Rundsch. **51,** 189).

6. Latentes Bild.

Die progressiven und regressiven Vorgänge an Halogensilbergelatineschichten in ihrer Gesamtheit umfaßten Versuche von K. Schaum und M. Volmer, deren überaus wichtige Ergebnisse nach den Worten dieser Autoren folgende waren: Verschiedene Agenzien (Druck, Röntgenstrahlen, Funkenlicht, gewöhnliches Licht) bedingen eine verschieden starke Anreicherung der entwicklungsfähigen Substanz des latenten Bildes, was in den verschiedenen Steilheitsgrad und in der verschiedenen Höhe der Maxima der Schwärzungskurven zum Ausdruck kommt. Die Anomalie, welche bei der Summation von Wirkungen zweier verschiedener Agenzien auftritt, ist um so größer, je verschiedener die Schwärzungskurven der betreffenden Agenzien gestaltet sind. Gleichwertige (d. h. gleiche latente Schwärzung gebende) Wirkungen, die durch verschiedene Agenzien erhalten werden, liefern bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste latente Schwärzung, wenn die Schwärzungskurven für beide Agenzien die

größte Verschiedenheit zeigen. Ultrarote Strahlen vermögen sowohl die nichtentwicklungsfähige Substanz des solarisierten Bildes in die entwicklungsfähige wie auch diese in das ursprüngliche Halogensilber zurückzuverwandeln. Der Mechanismus des photochemischen Vorganges an Halogensilberschichten läßt sich am besten interpretieren durch das Schema $A \rightleftarrows B \rightleftarrows C$, in dem A Halogensilber, B entwicklungsfähige Substanz und C nichtentwicklungsfähige (solarisierte) Substanz bedeuten. Der Herschel-Effekt beruht auf Begünstigung des Teilprozesses $B \rightarrow A$, der Ritter-Effekt (im weiteren Sinne) auf Begünstigung des Teilprozesses $C \rightarrow B$, der Clayden-Effekt auf Begünstigung des Teilprozesses $B \rightarrow C$ (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 1). — Nach Lüppo-Cramer ist die Substanz des latenten Bildes identisch mit den Photohaloiden, d. h. den Adorptionsverbindungen von Halogensilber mit Ag, die beim gemeinsamen Ausflocken der beiderseitigen Hydrosole oder auch beim Hinzufügen von kolloidem Ag zu noch im Gelzustande befindlichen AgBr entstehen (Phot. Rundsch. **51.** 286). — Dagegen gelangt kolloidales Ag, das fertiger AgBr-Emulsion beigemengt wird, mit dem AgBr nicht in den erforderlichen Kontakt, denn es tritt weder Empfindlichkeits-Steigerung noch Schleierbildung ein (Kolloid-Zeitschr. **11.** 272; Phot. Corr. **50.** 75), — Eine gewichtsanalytische Bestimmung der Substanz des latenten Bildes sei deshalb von nebensächlicher Bedeutung, weil nur das an der Kornoberfläche befindliche, amikroskopische Ag die eigentliche latente Bildsubstanz vorstelle und bei der Entwicklung in erster Linie aktiv beteiligt sei. Mehr zu berücksichtigen sei die Topographie und der Einfluß der Lichtwirkung auf die Ausbildung der Ultramikronen nach Zahl und Größe innerhalb eines Kornes. Die Annahme, daß bereits vorhandene Keime die Ag-Abscheidung im Lichte beschleunigen, führte Lüppo-Cramer zum Begriff der Keimkatalyse und zu deren Anwendung bei der Erklärung von Lichtreifung und Lichtentwicklung (vgl. Phot. Rundsch. **1909.** 245). Die Beziehungen der Keimkatalyse zum Bequerel-Phänomen und zur Vor- und Nachbelichtung wurden untersucht (Phot. Corr. **50.** 61; Kolloid-Zeitschr. **12.** 42). — Nach Bancroft bildet die Substanz des latenten Bildes wie auch diejenige der Photohaloide infolge Adsorption von Ag durch AgBr eine Phase schwankender Zusammensetzung. Der Gehalt an Ag met. soll zwischen 0,002 und 0,1 % der Gesamtmenge der Bildsubstanz schwanken. Das infolge Druck, Säuren usw. entstehende entwicklungsfähige Bild trete als Folgeerscheinung der Beseitigung der Gelatine auf (Brit. Journ. of Phot. **1912.** 881). — Allen erklärte die Entstehung des latenten Bildes dadurch, daß die strahlende Energie je nach ihrer Intensität aus dem Ag-Br-Korn eine mehr oder weniger große Anzahl von Elektronen in Freiheit setzt, die auf das Bindemittel übergehen. Der Rückgang des latenten Bildes entspricht danach einem Zurückwandern der Elektronen (Phot. Ind. **1914.** 522). — Nach F. Kropf klingt das latente Bild auf HgJ_2 stark ab, doch gelang es nicht, bei HgJ_2 eine Solarisation festzustellen, die bei AgJ bekanntlich leicht auftritt. Die Neigung des HgJ_2 zu Adsorptionsverbindungen ist sehr groß. Wahrscheinlich besteht bei ausreichend langer Belichtung das latente Bild auf rotem HgJ_2 aus Hg (Phot. Corr. **51.** 22). — Zusammenfassend besprach M. Andresen das latente Bild, seine Entstehung und Entwicklung (Monographie, W. Knapp, Halle a. S.).

— Vom Standpunkte der Ag-Keimtheorie aus, stellte W. Bachmann die einschlägigen Arbeiten zusammen (Die Naturwissenschaften **1**, 1227). — Das Problem des latenten Bildes erscheint durch die an Halogensilberschichten nachgewiesene Lichtzerstäubung kompliziert, letztere tritt scheinbar unabhängig von der Halogenabspaltung bzw. Ag-Keimbildung auf, da nach Lüppo-Cramer auch noch solche Schichten die Zerstäubungsreaktion mit NH_3 zeigen, deren latentes Bild chemisch durch Bromwasser zerstört war (Kolloid-Zeitschr. **11**. 74). — Die NH_3-Reaktion selbst erklärte Lüppo-Cramer auf Grund der Oswald-Reifung (Kolloid-Zeitschr. **10**. 295). — In Form von NH_3-Räucherungen läßt sich diese Reaktion bei AgJ direkt, bei AgBr indirekt auf Zerstäubungserscheinungen anwenden (Phot. Rundsch. **51**. 286). — Bemerkenswert ist, daß die NH_3-Reaktion auch bei scherendem Druck anspricht (Phot. Corr. **50**. 138). — Eine Handhabe, das Zerstäubungsbild auch topographisch zu fassen und die NH_3-Reaktion zu erklären, bot sich in dem Verhalten solcher Substanzen, die Halogen absorbieren bzw. die Halogenabspaltung verhindern (Phot. Corr. **50**. 409). — Als Zerstäubungsverhinderer können im Stadium kürzerer Belichtung bekannte Halogenabsorptionsmittel wirken (Phot. Corr. **51**. 58). — Es läßt sich nachweisen, daß die Zerstäubung des AgJ durch Licht in ganz ähnlicher Weise vor sich geht wie die Umwandelung der gelben Modifikation des HgJ_2 in die rote. Lüppo-Cramer unterscheidet hierbei die eigentliche Zerstäubung (d. h. die Erhöhung des Dispersitätgrades) neben der darauffolgenden Reifung (Phot. Rundsch. **51**. 118). — Die für die Empfindlichkeit der AgBr-Gelatine bedeutsamen, bei der Reifung entstandenen Reduktions-(Schleier-)Keime sind z. T. vom AgBr fest eingeschlossen und lassen sich durch verdünnte Jodsalzlösung bloßlegen und beschleunigt entwickeln. Als Schleierkeimanätzung wird die verschleiernde Wirkung oxydativer Agenzien und Säuren bezeichnet, die wiederum an die Gegenwart der Reduktionskeime gebunden ist. Die Reduktionskeime der unbelichteten Schicht sind kleiner als die Amikronen des latenten Bildes (Phot. Rundsch. **51**. 286; Phot. Ind. **1914**. 234). — Die schleierbildende Wirkung letztgenannter Agenzien wird auf teilweise Oxydation oder Lösung jener Silberspuren zurückgeführt. Als Stütze dieser Erklärung wird angeführt, daß die Schleierkeimanätzung keinerlei Wirkung auf die Entwicklung des Zerstäubungsbildes mit NH_3 ausübt (Phot. Corr. **51**. 400). — Die durch Schleierkeimbloßlegung mit 1%iger KJ-Lösung erhaltenen Präparate gestatten bei mikrophotographischer Wiedergabe interessante Schlüsse auf Zahl und Größe der Ag-Teilchen (Phot. Corr. **50**. 459). — Daß auch belichtetes Silberazid zum Träger eines latenten Bildes werden kann, zeigte Jul. Bekk. Die ausführliche Arbeit, auf die im einzelnen verwiesen werden muß, bringt wertvolle experimentelle Belege über Reifung, Schwärzung, N-Abspaltung und über den Einfluß des Bindemittels bei Silberazidemulsionen. Auch die vollständige Gefahrlosigkeit in der Handhabung dieser Präparate scheint erwiesen (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 105; Dissert. Berlin 1914).

(Fortsetzung folgt in Heft 3.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. Dr. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 3.

Über die Farbenwiedergabe mit der Lippmannschen Methode.

Von

Reinhold Aron.

Mit 13 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Einleitung.

Von den Arbeiten über die Lippmannphotographie ist die Arbeit von Wiener[1]) die erste, die sich mit Fehlerquellen bei der Farbenwiedergabe beschäftigt. In dieser Arbeit weist Wiener den schädlichen Einfluß der Oberflächenreflexion der photographischen Schicht auf die Farbenwiedergabe nach und gibt gleichzeitig Mittel zur Beseitigung dieser Fehlerquelle an die Hand. Von den später erschienenen Arbeiten sind die Arbeiten von Lehmann[2]) und Ives[3]) zu nennen. Lehmann wandte bei seinen Untersuchungen verhältnismäßig dünne empfindliche Schichten an, wie sie bis dahin in der Lippmannphotographie allgemein üblich waren und als allein verwendbar angesehen wurden. Je dünner aber die empfindliche Schicht ist, umsomehr entfernt man sich von der Erfüllung einer Grundbedingung der Theorie einer exakten Farbenphotographie mit stehenden Lichtwellen, nämlich der Beteiligung unendlich vieler Elementarspiegel. Deshalb haben Beobachtungen, die ausschließlich an Aufnahmen auf solchen Schichten gemacht wurden, auch zunächst nur für diese Gültigkeit. (Immerhin konnte Lehmann auch an diesen Aufnahmen noch die Auflösung einer Kombination von zwei und drei homogenen Farben feststellen.)

In dieser Richtung bedeutet die Arbeit von Ives einen Fortschritt. Ives zeigte, daß in Übereinstimmung mit der Theorie dicke empfindliche Schichten — er benutzte bis zu 0,1 mm dicke — mit Vorteil angewandt werden, wenn sie in geeigneter Weise entwickelt werden. Bei dem bis dahin üblichen, sehr energisch wirkenden Pyrogallol-Ammoniakentwickler war der Entwicklungsprozeß an der Oberfläche schon vollendet, bevor die tiefer liegenden Bromsilberpartikel überhaupt mit dem Entwickler in Berührung kamen. Es war also bei dickeren Schichten unmöglich, mit diesem Entwickler eine gleichmäßige Entwicklung in der ganzen Tiefe der Schicht zu erzielen.

Ives benutzte nun langsamer wirkende Entwickler wie Hydrochinon, Glyzin und Eisenoxalat und erzeugte mit diesen Lippmannphotographien monochromatischer Lichtquellen auf dicken Schichten, deren Querschnitte im Mikroskop bis zu 250 Elementarspiegel aufwiesen. Um die Absorption der Elementarspiegel auszuschalten, machte er sie durch Baden in $2^0/_0$iger Sublimatlösung durchsichtig. Die wichtigsten Tatsachen, die von ihm an so hergestellten Aufnahmen beobachtet wurden, sind die Wiedergabe der grünen Quecksilberlinie ($\lambda = 546,1\ \mu\mu$) als Bande von 2 $\mu\mu$ Breite und die Auflösung einer Kombination von vier homogenen Strahlenarten. Wie schon Lehmann vor ihm, konstatierte er einen Helligkeitsverlust der Bilder der Komponenten bei der Aufnahme einer zusammengesetzten Farbe im Vergleich zur Helligkeit der Bilder, die die einzeln aufgenommenen Komponenten lieferten.

Auf eine genauere quantitative Untersuchung gehen die Arbeiten von Lehmann und Ives nicht ein. Vor allem diese Lücke sucht die vorliegende Untersuchung auszufüllen, die sich zum Teil an die erwähnten Arbeiten anschließt.

Es wurden im besonderen folgende Fragen untersucht:

1. Wie sieht das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe aus?

2. Wird die Wellenlänge der wiedergegebenen Farbe von Entwicklung, Exposition und anderen in Betracht kommenden Faktoren beeinflußt und wie groß ist die durchschnittliche Abweichung der Wellenlänge der wiedergegebenen von der der aufgenommenen Farbe?

3. Wie ändert sich die Intensität des Bildes mit Belichtungs- und Entwicklungsdauer und welcher Bruchteil des einfallenden Lichts wird durchschnittlich im Maximum des Spektrums der Aufnahme einer homogenen Farbe reflektiert?

4. Wie ändert sich die gegenseitige Beeinflussung der Bilder der Komponenten einer zusammengesetzten Farbe mit der Stärke der Belichtung der einzelnen Komponenten?

Das Verfahren, nach dem die Schichten hergestellt wurden, die bei den meisten im folgenden beschriebenen Versuche Verwendung fanden, ist in einem späteren Kapitel ausführlich beschrieben (s. S. 44). In den Fällen, wo anders hergestellte Schichten Verwendung fanden, ist dies ausdrücklich angegeben.

Die Schichtdicke der selbsthergestellten Schichten schwankte zwischen 0,02 und 0,07 mm. Im allgemeinen betrug sie 0,03 bis 0,04 mm. In Anbetracht der Kleinheit der Lichtwellenlänge be-

deutet die Verwendung von 0,04 mm dicken Schichten schon einen ziemlich hohen Grad der Annäherung an den Idealfall der theoretisch geforderten unendlich dicken Schicht.

Es wurden ausschließlich homogene Farben, entweder einzeln oder zwei bis sechs übereinander aufgenommen. Als Lichtquellen dienten der Quecksilberbogen, die Natriumflamme und spektral zerlegtes weißes Licht. Von den Quecksilberlinien wurden nur die gelbe Doppellinie und die grüne Linie (λ = 579,0 $\mu\mu$, 576,9 $\mu\mu$ und 546,1 $\mu\mu$) benutzt, die durch eine Hochdruckquecksilberbogenlampe von Heräus in Hanau[4]) erzeugt wurden. Der Quecksilberbogen wurde bis auf einen Teil von 5 cm Länge abgeblendet und in den Brennpunkt einer Linse von 27 cm Brennweite gebracht. Das von dieser parallelisierte Licht traf die unmittelbar dahinter befindliche Schicht in ihrer ganzen Ausdehnung unter annähernd rechtem Winkel, so daß es von dem Quecksilberspiegel in sich selbst reflektiert wurde.

Ebenso war die Anordnung bei der Natriumflamme, die durch Einbringen von Soda auf einem Platinnetz in die Flamme zweier kombinierter Bunsenbrenner erzeugt wurde; nur wurde hier die Lichtquelle nicht abgeblendet, um die schon an sich geringe Lichtintensität nicht noch zu verkleinern.

Bei der Aufnahme der grünen Quecksilberlinie allein wurde zum Zwecke der Absorption der anderen Quecksilberlinien ein Kaliumchromat- und ein Didymnitratfilter, bei der gleichzeitigen Aufnahme der grünen und der gelben Quecksilberlinie ein Kaliumchromat- und ein sehr schwaches Didymnitratfilter eingeschaltet, letzteres zur Schwächung der etwas intensiveren gelben Doppellinie.

Wurde die letztere allein aufgenommen, so wurde sie durch spektrale Zerlegung isoliert, da alle Farbstoffe, die die grüne Linie absorbieren, auch die gelbe Linie merklich schwächen.

Bei der Aufnahme der Natriumlinie λ = 589,3 $\mu\mu$ wurde zur Vermeidung schädlicher, kurzwelliger Strahlung ein Kaliumbichromatfilter eingeschaltet.

Die spektrale Zerlegung von weißem Licht wurde durch einen Steinheilschen Prismenspektrographen mit dreiteiligem Rutherfordprisma bewirkt, bei einer Breite des Spaltes von 0,03 mm. Auf diesen wurde das Licht einer mit ca. 30 Ampère brennenden Bogenlampe mittelst eines Kondensors konzentriert. Zur Schwächung des weniger stark dispergierten langwelligen Teils wurde eine schwache Viktoriablaulösung eingeschaltet.

Die Quecksilberkassette war in der Weise eingerichtet, daß alle Teile, die mit dem Quecksilber in Berührung kamen, mit Ausnahme der Löschpapierdichtung und der empfindlichen Schicht, aus Glas waren. Das wurde dadurch erreicht, daß anstatt der üblichen eisernen, an die Rückseite der Dichtung angepreßten Platte eine solche aus Glas und anstatt der an dieser befestigten Röhren aus Eisen zum Quecksilbereingießen bzw. zum Entweichen der Luft, Röhren aus Glas benutzt wurden. Diese wurden in Glasschliffe eingesetzt, die an zwei diametral gegenüberliegenden Ecken auf die Glasplatte aufgekittet waren. Die letztere war an diesen Stellen durchbohrt. Um ein Platzen der Glasplatte zu verhindern, wurde diese mehrere Millimeter stark genommen und darauf eine Eisenplatte gelegt, die den von den Schrauben beim Anpressen der Glasplatte an die Dichtung ausgeübten Druck ausglich.[5])

Auf diese Weise wird das Quecksilber längere Zeit vor Verunreinigung geschützt, was für die Vermeidung von Schlieren wichtig ist. Von Zeit zu Zeit wurde das Quecksilber durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure im Scheidetrichter und darauf folgende Destillation gereinigt.

Die nach dem Herausnehmen der Platte aus der Kassette an der Schicht haftenden Quecksilberteilchen wurden durch Abreiben der Schicht mit einem Wattebausch entfernt.

Entwickelt wurde mit einer 0,5 $^0/_0$igen Lösung von Pyrogallol in dest. Wasser bei ca. 16° C, die ähnlich wie die bekannten langsamen Entwickler wirkt. In dieser Lösung blieben die Platten im allgemeinen 2 Minuten, dann wurden sie 5 Minuten ausgewaschen und darauf im Trockenschrank (s. S. 46) getrocknet. Selbst bei den langsamer wirkenden Entwicklern macht sich noch ein Unterschied der Entwicklerwirkung an der Oberfläche und in der Tiefe bemerkbar. Die Folge davon ist, daß die Entwicklung mit dem Herausnehmen der Platten aus der Entwicklerlösung noch nicht beendet ist. In der Tiefe der Schicht geht der Entwicklungsprozeß im wesentlichen erst beim Waschen der Platten vor sich, da der Entwickler nur langsam in die Schicht eindringt und zunächst nur oberflächlich ausgewaschen wird. Der Umstand, daß auch das Auswaschen des Entwicklers zunächst nur oberflächlich erfolgt, gleicht die Benachteiligung der tieferliegenden Elementarspiegel bei der Entwicklung ein wenig aus.[6])

Auch der von Neuhauss[7]) empfohlene Pyrogallol-Ammoniumkarbonatentwickler lieferte homogene Farben, aber der Zusatz von Ammoniumkarbonat erwies sich bei den benutzten Schichten als

vollkommen entbehrlich. Auch reine Lösungen von Brenzkatechin, Hydrochinon, Glycin und Eisensulfat lieferten Bilder, die aber bei weitem nicht so gut waren, wie die mit reiner Pyrogallollösung erhaltenen. Die Lehmannschen Platten wurden nach der von Lehmann gegebenen Vorschrift entwickelt.

Fixiert wurde im allgemeinen nicht, da das Fixieren mit allen bekannten Fixiermitteln eine starke Verschiebung der Farben in der Richtung kürzerer Wellenlängen zur Folge hat. Übrigens sind, wie schon von anderen Experimentatoren festgestellt, die einmal entwickelten Schichten ausreichend unempfindlich, um in mäßig intensivem Licht beobachtet werden zu können.

In den Fällen, wo die Schichten ausgeblichen, d. h. die Elementarspiegel für alle Farben durchsichtig gemacht wurden, wurde dies nach dem Vorgange von Ives durch Baden in 2 %iger $HgCl_2$-Lösung erreicht. Fixiert man vor dem Ausbleichen, so erhält man inhomogene Bilder.

Die von Ives benutzten Entwickler lieferten so dunkle Niederschläge, daß er die Elementarspiegel stets mit $HgCl_2$ ausbleichen mußte. Bei Verwendung reiner Pyrogallollösung als Entwickler ist für grünes und rotes Licht die Durchlässigkeit groß genug, um das Ausbleichen überflüssig zu machen. Bei der Aufnahme von Blau und Violett ist es allerdings unerläßlich, da die Absorption des braunen Silbers in diesem Gebiete sehr bedeutend ist. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde aber fast ausschließlich mit der Natriumlinie, der gelben und grünen Quecksilberlinie gearbeitet. Hier ist die Absorption gerade groß genug, um bei der Betrachtung von der Glasseite die an der Oberfläche befindlichen, stets kräftig, aber niemals sauber ausgebildeten Elementarspiegel nicht zu stark zur Geltung kommen zu lassen. So kommt es, daß Aufnahmen dieser Farben durch das Ausbleichen meist inhomogener wurden. Der oft nur geringe Zuwachs an Intensität wiegt diesen Nachteil nicht auf.

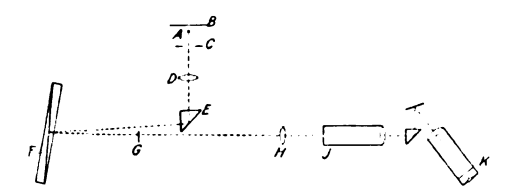
Aus diesem Grunde wurde das Hilfsmittel des Ausbleichens nur selten angewandt.

Die Oberflächenreflexion der Aufnahmen wurde bei allen Beobachtungen durch Verwendung einer Benzolküvette ausgeschaltet.[3])

Messungsmethode zur Bestimmung der Intensität und Wellenlänge des Bildes.

Die zur Messung benutzte Versuchsanordnung ist aus der Figur 1 ersichtlich.

A ist ein Nernststift, *D* eine Linse von 18 cm Brennweite, die das Bild des Nernstkörpers nach Reflexion der Strahlen an dem total reflektierenden Prisma *E* und der in einer Benzolküvette befindlichen Aufnahme *F* in der Ebene des Spiegels *G* entwirft Dieser und das Bild des Nernstkörpers werden durch die Linse *H* scharf auf den Doppelspalt *J* eines Gitterspektroskops übereinander abgebildet, so daß die Grenze des Bildes von *G*[9]) auf die Grenze der beiden Spalte fällt.



Figur 1.

Der eine Spalt erhält auf diese Weise nur Licht von der Aufnahme *F*, der andere nur von dem Spiegel *G*. Dieser wird durch eine unmittelbar hinter dem Nernstkörper befindliche, das Licht desselben diffus reflektierende Platte *B* aus unglasiertem Porzellan beleuchtet. Da *G* und *F* in verschiedenen Ebenen liegen, wird die Aufnahme *F* unscharf auf dem Spalt abgebildet. Diese Anordnung konnte überall dort benutzt werden, wo es sich lediglich darum handelte, für einen gewissen Bereich der Aufnahme die mittlere Lage und Intensität des Bildes festzustellen, also eine scharfe Abbildung der Aufnahme auf dem Spalt nicht erforderlich war. Der Vorzug dieser Anordnung ist, daß sie die Messung der Lage und Intensität des im Fernrohrokular gesehenen Bildes wesentlich erleichtert, da bei scharfer Abbildung infolge unvermeidlicher Schwankungen beider Größen mit der Stelle der Aufnahme das Bild meistens verzerrt wird. Der Abstand *FG* wurde gerade so groß gewählt, daß bei der Abbildung in jedem Punkte der Spaltöffnung eine genügend große Anzahl verschiedener Stellen der Aufnahme beteiligt war, um ein gerades Bild von mittlerer Lage und Intensität zu erzeugen.

Zur Erleichterung des Intensitätsvergleichs des von der Aufnahme und dem Spiegel reflektierten Lichts für verschiedene Wellenlängen wurde im Okularbrennpunkte eine spaltförmige Blende *K* parallel zur Richtung des Doppelspaltes eingesetzt, die nur einen kleinen Wellenbereich freiließ.

C ist ein pneumatischer Verschluß, der in der Zeit, wo nicht beobachtet wurde, verschlossen wurde, um die Aufnahme nach Möglichkeit vor Licht zu schützen.

Bei der Verwendung eines total reflektierenden Prismas ist nicht zu vermeiden, daß das in *F* einfallende Licht einen Winkel mit dem Einfallslot von *F* bildet. Dieser Winkel wurde, um eine Farbenverschiebung zu vermeiden, so klein wie irgend möglich gemacht. Zu diesem Zwecke wurde der Abstand des Prismas *E* von *F* möglichst groß gewählt und so eingestellt, daß das von *F* reflektierte Licht noch gerade die Kante des Prismas passierte.

Für die Untersuchung der Intensitätsverteilung im Spektralbilde der Aufnahme einer homogenen Farbe konnte die in Figur 1 skizzierte Anordnung nicht benutzt werden. Es treten nämlich im Spektralbilde von der jeweiligen Schichtdicke abhängige dunkle Interferenzstreifen auf. Deshalb mußte bei diesen Untersuchungen die Aufnahme scharf auf dem Spalt abgebildet werden. Der Spiegel *G* mußte also in eine Ebene mit der Aufnahme *F* gebracht werden. Das geschah durch Einfassen von Aufnahme und Spiegel in einen Messingrahmen. Die Erschwerung der Messung, die das bei scharfer Abbildung stets verzerrte Spektralbild bedingt, wird ein wenig durch den Vorteil aufgewogen, daß beim Zusammenfallen der Ebenen von *F* und *G* anstatt der Nernstlampe eine (wegen ihres unruhigen Brennens bei Verschiedenheit der Ebenen von *F* und *G* nicht verwendbare) Bogenlampe benutzt werden kann. Diese gestattet infolge ihrer bedeutend größeren Intensität die Verwendung einer unter 45^0 gegen die Richtung der optischen Bank geneigten planparallelen Glasplatte anstatt des total reflektierenden Prismas. Diese Anordnung hat den Vorzug, daß sie einen absolut senkrechten Einfall des Lichtes in die Aufnahme zuläßt.

Die Messung wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Mitte der Okularblende wurde durch Drehung des Gitters auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt, die durch die Ablesung des Drehungswinkels an einer Winkelskala bestimmt wurde. Während nun die Breite des Spaltes, auf dem die Aufnahme abgebildet war, unverändert gelassen wurde, wurde die Breite des anderen Spaltes so lange verändert, bis die Bilder beider Spalthälften im Okular gleich hell erschienen. Dann lieferte das Verhältnis beider Spaltbreiten das reziproke Verhältnis der Helligkeit der zugehörigen Bilder. Auf diese Weise ist ein Vergleich der Intensitäten des von der Aufnahme und dem Spiegel reflektierten Lichts für die verschiedenen Wellenlängen des in Betracht kommen-

den Wellenlängenbereiches erreicht. Um die Intensitätswerte in Bruchteilen der einfallenden Intensität zu erhalten, ist erst ein Vergleich der vom Spiegel reflektierten Intensität mit derjenigen erforderlich, die von einer Schicht bekannten Reflexionsvermögens reflektiert wird. Zu diesem Zwecke wurde an die Stelle der Aufnahme eine von zwei Spiegelglasplatten vom Brechungsindex $n = 1{,}527$ begrenzte dünne Luftschicht gebracht und an dieser für eine mittlere Wellenlänge die an der Aufnahme vorgenommene Messung wiederholt. Der Abstand der die Luftschicht begrenzenden Glasflächen wurde weit genug gewählt, um Interferenzen auszuschließen. Reflexionen an den äußeren Grenzflächen wurden durch das Eintauchen in Benzol vermieden.

Das Reflexionsvermögen der Luftschicht ist eine aus dem Brechungsindex abzuleitende Größe. Der von einer einzigen Grenzschicht $n = 1{,}527$ reflektierte Bruchteil R der einfallenden Intensität ist nach der Fresnelschen Formel bei senkrechtem Einfall

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = \left(\frac{0{,}527}{2{,}527}\right)^2 = 0{,}0435.$$

Im vorliegenden Falle ist der reflektierte Bruchteil der Intensität mit Rücksicht auf die mehrfachen Reflexionen

$$= 2R(1 - R)$$

zu setzen, also

$$= 0{,}083.$$

Beim Vergleich der für die Aufnahme erhaltenen Spalteinstellungen mit den für die Luftschicht erhaltenen und Berücksichtigung des obigen Wertes für das Reflexionsvermögen der Luftschicht fällt die Intensität der Reflexion am Spiegel heraus und man erhält die an der Aufnahme reflektierte Intensität in Bruchteilen der einfallenden.

Auf diese Weise sind alle im folgenden angegebenen Intensitätswerte gemessen.

Sämtliche Beobachtungen, soweit dies nicht anders angegeben ist, sind von der Glasseite gemacht, auf der das Bild homogener ist. Es hat dies wohl darin seinen Grund, daß der Schwächungskoeffizient r der Reflexionen an zwei aufeinanderfolgenden Elementarspiegeln auf dieser Seite dem Werte 1 näherkommt. Bei der Betrachtung von dieser Seite wiegt nämlich die kräftigere Ausbildung der Elementarspiegel nach der Oberfläche hin die Verluste durch Absorption und Reflexion auf.[10])

1. Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe.

Bei exakter Farbenwiedergabe würde das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe eine Spektrallinie sein. Da eine wesentliche Bedingung für eine wirklich exakte Farbenwiedergabe eine unbegrenzte Anzahl von Elementarspiegeln ist und diese Bedingung niemals streng erfüllt ist, so ist statt der Linie, je nach der Anzahl der vorhandenen Elementarspiegel eine mehr oder minder verbreiterte Spektrallinie zu erwarten.

Häufig treten innerhalb dieser verbreiterten Spektrallinie mehrere dunkle Interferenzstreifen auf. Dieser Fall hat bisher wenig Beachtung gefunden. Er wurde zuerst von Schütt[11]) an Aufnahmen auf dünnen Schichten beobachtet. Auch Wiener[12]) erwähnt den Fall und seine theoretische Begründung, ohne darauf näher einzugehen, da er selbst im allgemeinen mit starker Absorption arbeitete, bei der diese Erscheinung nicht wahrzunehmen ist.[13])

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden die Streifen an einer großen Anzahl von Aufnahmen und zwar ebenso häufig an dicken wie an dünnen Schichten beobachtet. Der Wert einer genaueren Untersuchung dieser Interferenzen liegt darin, daß sie eine Möglichkeit an die Hand geben, die Anzahl der Elementarspiegel und die Schwächung des einfallenden Lichtes beim Durchgang durch einen einzelnen Elementarspiegel zu bestimmen.

Der von Wiener[14]) und Meslin[15]) an allen Aufnahmen beobachtete dunkle Interferenzstreifen ist von diesen wohl zu unterscheiden. Der erstere entsteht unter dem Einfluß der Oberflächenreflexion und verschwindet mit dieser, während die letzteren auch bei Entfernung der Oberflächenreflexion bestehen bleiben.

Im allgemeinen wird zur Entfernung der Oberflächenreflexion die Aufnahme in Benzol eingetaucht. Nun kann man nicht erwarten, daß die optische Dichte an der Oberfläche der entwickelten Schicht bei verschiedenen Aufnahmen genau dieselbe ist. Mehr aber fällt noch ins Gewicht, daß der Brechungsindex der benutzten Speisegelatine, ca. den Wert 1,6 hat (vgl. Tabelle VII, S. 33), während der des Benzols nur 1,5 beträgt. Es werden infolgedessen bei Verwendung von Benzol noch Reste von Oberflächenreflexion vorhanden sein.

Deshalb wurden durch Mischungen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff in den verschiedensten Verhältnissen Lösungen der verschiedensten optischen Dichte hergestellt und ein und dieselbe Aufnahme nacheinander in diesen beobachtet. Die erwähnten Inter-

ferenzstreifen verschwanden aber in keinem Falle und änderten auch ihre Lage und Intensität nicht merklich.

Das beweist die Unabhängigkeit der Entstehung dieser Interferenzstreifen von der Oberflächenreflexion.

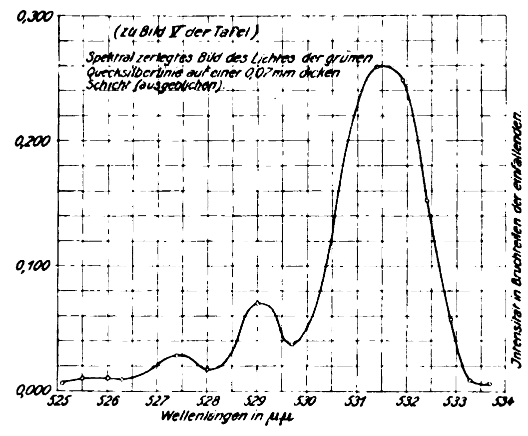
Daß es sich nicht etwa um Interferenzen handelt, die durch Beteiligung der Reflexion an der Grenze Glas-Schicht entstehen, beweisen die Bilder I, II und IV der Taf. I. Bei der Herstellung aller dieser Bilder wurde die Grenze des belichteten Teiles der Schicht scharf auf dem Spalt des Gitterspektrographen abgebildet, so daß der obere Teil des Bildes das vom belichteten Teile, der untere Teil das vom unbelichteten Teile der Schicht reflektierte Licht in spektraler Zerlegung zeigt.

Der untere Teil der drei Bilder zeigt ein schwaches Interferenzensystem, die sogenannten Dickenkurven, die durch Interferenz des an beiden Grenzen der Schicht reflektierten Lichtes entstehen. Das Auftreten der Dickenkurven ist ein Zeichen dafür, daß trotz des Eintauchens in Benzol noch eine schwache Reflexion an der Oberfläche der Schicht vorhanden ist.

Der obere Teil aller drei Bilder zeigt (besonders deutlich in Bild II) zwei Systeme von Interferenzstreifen. Da die Elementarspiegel der Oberfläche parallel laufen, hat die an ihnen reflektierte Gesamtwelle an den verschiedenen Stellen der Aufnahme annähernd die gleiche Phasendifferenz gegen die Oberflächenwelle. Interferenzen dieser Gesamtwelle mit der von der Grenze Glas-Schicht reflektierten Welle müssen also in derselben Richtung verlaufen wie die Dickenkurven. Tatsächlich ist das eine Interferenzensystem der oberen Hälfte nur eine Fortsetzung der Dickenkurven. Das andere Interferenzensytem dagegen — auf das es hier ankommt — ist annähernd spaltparallel und wird von dem ersten durchschnitten, muß also auf ganz andere Weise zustande kommen.

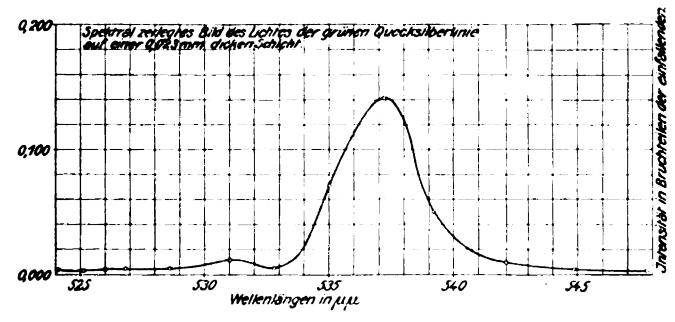
Die Bilder I und II der Taf. I sind spektral zerlegte Aufnahmen des Lichtes der grünen Quecksilberlinie auf Lehmannplatten, IV und V spektral zerlegte Aufnahmen desselben Lichtes auf dickeren Schichten. Während in I und II die Minima des betrachteten Interferenzensystems ziemlich weit auseinanderliegen, ist ihr Abstand in IV und besonders in V wesentlich kleiner. Deshalb kann man bei dünnen Schichten die Minima schon mit einem einfachen Taschenspektroskop erkennen, während sie bei dickeren Schichten erst durch eine stärkere Auflösung getrennt werden.

Figur 2, 3 und 4 zeigen den durch diese Minima zustande kommenden Intensitätsverlauf des Spektralbildes in der Richtung senkrecht zu den Spektrallinien bei drei verschiedenen Aufnahmen



Figur 2.

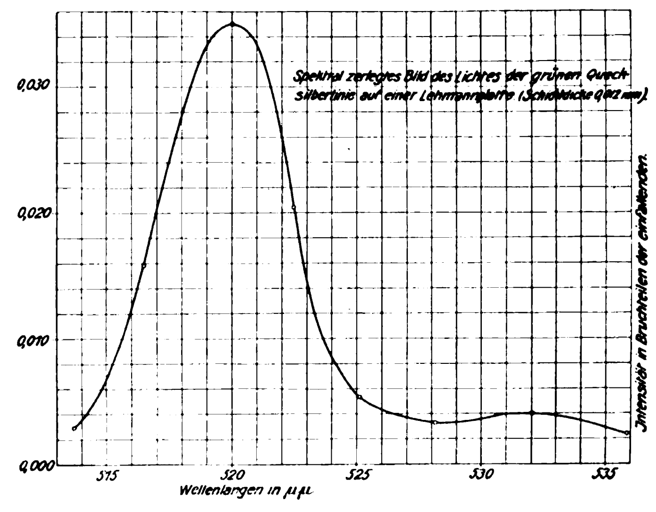
des Lichtes der grünen Quecksilberlinie auf Schichten von verschiedener Dicke.[16]) Bei diesen Messungen wurden die Schichten absichtlich nicht auf den Feuchtigkeitsgrad gebracht, bei dem die Auf-



Figur 3.

nahmen hergestellt worden waren, wie das später bei der Vergleichung der Wellenlängen geschah (s. S. 29); denn allmählich findet auch durch das Benzol hindurch ein Feuchtigkeitsausgleich mit der Zimmerluft statt, der eine Verschiebung des Bildes während der Messung bewirken würde, und bei der Feststellung des Intensitätsverlaufs im Spektralbilde mußte vor allen Dingen die Möglichkeit einer solchen Verschiebung ausgeschaltet werden. Für die Vergleichung der Wellenlänge des Bildes mit der des aufgenommenen Lichtes können diese Kurven also nicht in Frage kommen.

Figur 2 zeigt den Intensitätsverlauf bei Verwendung einer 0,07 mm dicken Schicht (Bild V der Taf. I). Die Kurve ist in der Weise entstanden, daß die Okularblende auf alle Maxima und Minima eingestellt wurde und bei gleichzeitiger Bestimmung der Wellenlänge durch die Winkelskala die Werte der Intensität an diesen Stellen gemessen wurden. Nur jenseits des ersten und letzten Maximums wurde in regelmäßigen Wellenlängenabständen der Wert der Intensität bestimmt. Dieses Verfahren wurde mehrere Male durch die ganze Intensitätskurve hindurch wiederholt. Die ganze Kurve durch



Figur 4.

Messung der Intensität in regelmäßigen Wellenlängenabständen zu bestimmen, erwies sich deshalb als unausführbar, weil dann die Maxima bezw. Minima in der Regel nur zum Teil in die Okularblende fielen und kein homogenes Gesichtsfeld erzielt wurde; eine Verkleinerung der Blende aber war mit Rücksicht auf eintretende Beugungserscheinungen ausgeschlossen.

Figur 3 zeigt den Intensitätsverlauf bei Verwendung einer 0,023 mm dicken Schicht, Figur 4 bei Verwendung einer Lehmannschen Schicht (Dicke 0,012 mm). Diese Kurven sind in der gleichen Weise entstanden wie die Kurve 2, nur das hier noch Intensitätswerte zwischen dem ersten Maximum und dem ersten Minimum gemessen werden konnten.

In Figur 2 sind neben dem Hauptmaximum bei $\lambda = 531{,}4\ \mu\mu$ noch deutlich zwei Nebenmaxima bei $\lambda = 529{,}0\ \mu\mu$ und $\lambda = 527{,}4\ \mu\mu$

zu erkennen. Nach der langwelligen Seite fällt die Intensität rasch ab ohne Nebenmaxima zu bilden. In Figur 3 ist nur ein Nebenmaximum auf der kurzwelligen Seite, in Figur 4 nur eins auf der langwelligen Seite vorhanden. Alle drei Kurven sind nach beiden Seiten bis zu einem Punkte verfolgt, jenseits dessen keine Intensitätsunterschiede mehr zu erkennen waren. Kurve 4 ist wegen der geringen Intensitäten unsicher. Sie ist kurz hinter dem zweiten Maximum abgebrochen, da das Auge bei so geringer Intensität leicht Täuschungen unterliegt und eine weitere Verfolgung höchstens ein falsches Bild von der Gestalt der Kurve geben würde. Außerdem genügte für die weitere Untersuchung die Feststellung der Intensitäten des ersten Maximums, ersten Minimums und zweiten Maximums.

In Wirklichkeit sind bei allen drei Aufnahmen mehr Nebenmaxima vorhanden als die Kurven aufweisen. Im besonderen weisen die zu Kurve 3 und 4 gehörigen Aufnahmen Nebenmaxima auf beiden Seiten des Hauptmaximums auf. Sie sind durch den Kontrast in der Photographie des Spektralbildes (siehe Bild II, IV und V der Taf. I) und beim Weglassen der Okularblende *K* (Figur 1) auch bei direkter Beobachtung zu erkennen. Bei der Intensitätsmessung kommen sie infolge der geringen Helligkeit nicht mehr zur Geltung, aber ihre Lage konnte leicht mittels des Fadenkreuzes festgestellt werden. Nur die Photographie des Spektralbildes der zu Kurve 2 gehörigen Aufnahme weist allein auf der kurzwelligen Seite Nebenmaxima auf (Bild V der Taf. I).

Jedenfalls geht aus den Kurven und den Photographien hervor, daß die Nebenmaxima in der Regel nicht auf beiden Seiten des Hauptmaximums in gleicher Weise, sondern bald auf der kurzwelligen, bald auf der langwelligen Seite kräftiger ausgebildet sind. Bei allen beobachteten Aufnahmen der Lehmannplatten war die Seite kräftigerer Ausbildung der Nebenmaxima die langwellige, bei den Aufnahmen auf den selbsthergestellten Platten (s. S. 44) die kurzwellige. Dieses verschiedene Verhalten verschiedener Aufnahmen, ferner die Tatsache, daß Ausbleichen der Aufnahmen keinen Einfluß auf die Erscheinung hat, schließen eine Erklärung der unsymmetrischen Form des Spektralbildes durch die Absorption des Silbers aus. Vielleicht könnte sie durch die einseitige Wirkung des Entwicklers erklärt werden. Hierauf wird später noch einmal ausführlicher eingegangen.

Ausgeblichene Aufnahmen zeigen stets Minima (Bild I, IV und V), unausgeblichene nicht immer. Während bei den ausgeblichenen

Aufnahmen die Minima bei der Betrachtung von beiden Seiten ungefähr gleich deutlich sichtbar sind, zeigen unausgeblichene Aufnahmen fast ausschließlich bei der Betrachtung von der Glasseite Minima (Bild II und III). Mit abnehmender Intensität des Bildes nimmt auch die Anzahl der sichtbaren Minima ab, wohl bloß die Folge des Herabsinkens der Nebenmaxima unter den Schwellenwert der Sichtbarkeit. So ruft geringe Intensität des Bildes häufig den Eindruck großer Homogenität hervor, wie das in Bild VI der Fall ist.

(Fortsetzung folgt in Heft 4.)

Sammelreferate.

Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie.

Von

Ed. Schloemann.

(Schluß.)

7. Umkehrerscheinungen.

a) Solarisation. Bancroft, A. S. Elsenbast und G. E. Grant wiesen darauhin, daß infolge der inhomogenen Natur der Emulsion die beobachtete Solarisationskurve in Wirklichkeit eine Kombinationskurve ist, so daß bei sehr langer Exposition an Stelle des zweiten Positivs ein falsches erstes Positiv oder ein falsches Zwitterbild entstehen muß (VIII. Intern. Kongreß f. angew. Chem. New York 1912). — Allen erklärt die Solarisation nach der elektromagnetischen Lichttheorie dadurch, daß bei der Belichtung des AgBr sich negative Elektronen um die Körner herum anhäufen. Das AgBr-Korn selbst ladet sich dabei positiv. Die Spannungsdifferenz wächst mit der Belichtung bis zu einem Maximum, bei dem ein Ausgleich zustande kommt. Hierdurch wird der ursprüngliche Zustand des Bromsilberkornes wieder erreicht (Phot. Ind. **1914.** 750). — A. Kühl fand, daß die bei der Aufnahme sehr heller Objekte beobachtete photographische Umrißzeichnung nur nach begonnener Solarisation des Hauptbildes infolge starker Überbelichtung eintritt und durch die lichtzerstreuende Wirkung der optischen Teile des Aufnahmeapparates hervorgerufen wird (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 14). — Nach E. Stenger erleichtert eine schwache Vorbelichtung die Herstellung von Duplikatnegativen nach der Solarisationsmethode. Die Schwärzungen

wurden ausgewertet (Phot. Ind. **1914**. 330). — Mehrere neuere Verfahren beschäftigten sich mit der Verhütung der Solarisation. R. E. Crowther badet zu diesem Zweck die Platte vor der Belichtung in Lösungen von Paradiamidolderivaten des Benzols. Diese Substanzen sollen sich auch direkt in der Emulsion verwenden lassen (Franz. Pat. 466530; Phot. Ind. **1914**. 1180). — Allgemein verzögern bromabsorbierende Substanzen die Solarisation oder heben sie auch auf; so nahm Caldwell ein Patent auf Hydrazinsalze (vgl. Ed. Jahrb. **1912**. 479). — Praktische Verwertung finden die Hydrazinderivate in der Hydraplatte der Paget-Prize-Plate Co. Ltd. Untersuchungen hierüber stellten an E. Stenger (Zeitschr. f. Reprod.-Techn. **1912**. Heft 7 u. 8) und E. Stenger und O. Mente (Phot. Rundsch. **1912**. 200). Danach steigt die charakteristische Kurve der Hydraplatte bis zur 100fachen Exposition und verläuft dann bis zur 40000fachen Überbelichtung wagerecht, um erst dann abzubiegen, während die letztere Erscheinung bei einer gewöhnlichen Vergleichsplatte bereits bei 10000facher Überbelichtung eintritt. Bei sachgemäßer Behandlung gab aber auch nach 1000facher Überbelichtung die Vergleichsplatte gleichgute Resultate wie die Hydraplatte. — Die praktische Verwendung der Hydraplatte wurde von C. A. Swan, J. Williamson und G. E. Brown in der Royal Photogr. Society in London besprochen (Brit. Journ. of Phot. **1912**. 984).

b) Bildumkehr nach Sabatier. E. Stenger zeigte neue Versuchsbedingungen, unter denen die Sabatiersche Bildumkehr leicht von der Solarisation zu trennen ist. Danach darf der Sabatier-Effekt weder auf eine Kopierwirkung des ersterhaltenen Lichteindruckes noch auf ein Solarisationsphänomen zurückgeführt werden. Von besonderem Interesse sind die hier festgestellten Einflüsse der Entwicklung und des richtigen Verhältnisses der beiden Belichtungen zueinander (Zeitschr. f. wiss. Phot. **13**. 369; Phot. Rundsch. **51**. 182). — Von H. Seemann wird der Sabatier-Effekt als reine Entwicklungserscheinung erklärt. Zur Demonstration der Wirkung des verbrauchten Entwicklers auf den Gang des Prozesses verlegte dieser Forscher in origineller Weise den sich in Wirklichkeit in einer Schicht abspielenden Vorgang in zwei getrennte Schichten, die später in Kontakt gebracht wurden (Phot. Rundsch. **51**. 212). — Dieser Erklärung widersprach Lüppo-Cramer, da der Sabatier-Effekt auch nach dem Entfernen der Reaktionsprodukte des Entwicklers aus der Schicht eintrete. Die Erklärung sei vielmehr in der allgemein gültigen Regel zu suchen, daß die Photohaloide mit zunehmendem Gehalt an adsorbiertem Ag weniger lichtempfindlich würden (Phot. Rundsch. **51**. 245). — Vgl. auch „Latentes Bild".

8. Entwicklung.

a) Entwicklersubstanzen. Die verschiedenen Hydrochinonderivate verhalten sich nach Gebr. Lumière u. A. Seyewetz derart, daß allgemein der Eintritt von Halogen die entwickelnde Kraft steigert. Brom wirkt hierbei stärker als Chlor. Der Eintritt der Sulfo- und Nitrogruppe drückt dagegen die entwickelnde Kraft herab. Kombinationen

zwischen eintretenden Halogen- und Sulfogruppen verhalten sich dementsprechend. Die Methylgruppe verstärkt durch ihren Eintritt den Entwickler (Phot. Rundsch. **51.** 154; Phot. Wochenbl. **40.** 201). — Dieselben Forscher zeigten, daß die Amidothiophenole gegenüber den Amidophenolen keine entwickelnden Eigenschaften haben (Phot. Rundsch. **51.** 248; Phot. Wochenbl. **40.** 347; Bull. de la Soc. Franç. Juli **1914.** 226). — Das Chloranol dieser Autoren bildet sich beim Mischen einer konzentrierten wässerigen Lösung von 2 Molek. Metol und 1 Molek. Chlorhydrochinon mit Na_2SO_3. Der Körper scheidet sich aus. Vor dem Metochinon, der analogen Verbindung aus Hydrochinon, hat Chloranol den Vorzug größerer Wasserlöslichkeit und Haltbarkeit, doch wirkt es weniger energisch (Rev. chim. pure et appl. **16.** 299; Phot. Corr. **50.** 530). — B. Homolka empfahl den bis heute geltenden Satz, daß die Dioxy- und Aminooxyverbindungen der Benzolreihe nur dann das latente Bild zu entwickeln vermögen, wenn sie der Ortho- oder Parareihe angehören, dahin abzuändern, daß man sagt: Die Dioxy- und Aminooxyverbindungen der Benzolreihe sind befähigt, das latente Bild zu entwickeln, ausgenommen diejenigen, welche eine Umlagerung in tautomere, alicyklische Ketoverbindungen erleiden können. Beispiel: Resorzin und Mesorzin (Phot. Corr. **51.** 256). — Nach demselben Forscher sind die Monoalkyläther des α-Naphthydrochinons Entwickler. Der Entwickler selbst geht dabei in ein „Leukobild" über, das sich durch Luftsauerstoff oder durch künstliche Oxydation in den Russigschen Farbstoff verwandelt (Phot. Corr. **51.** 471). — Als Erklärung für das Entstehen direkter Positive durch Thiocarbamidentwickler wurde von G. A. Perley, T. J. Twomey und H. A. Robinson angenommen, daß der nicht belichtete Silberkomplex der Emulsion löslicher wie der belichtete ist. Danach ist dasjenige Thiocarbamid das wirksamste, bei dem die größten Unterschiede in der Löslichkeit der belichteten und unbelichteten Emulsion auftreten. Sehr geeignet ist Allylthiocarbamid in Verbindung mit Hydrochinon oder Eikonogen oder Äthylthiocarbamid in Verbindung mit Metol oder Eikonogen (Journ. of Phys. Chem. **18.** 185; Chem. Zentralbl. **85.** I. 2084). — Die Chem. Fabrik vorm. Sandoz in Basel empfahl das saure ferrocyanwasserstoffsaure Salz des p-Oxyphenyltrimethylammoniums als Entwickler und beschrieb dessen Reindarstellung (D.R.P. 278779). — Die 4-Oxyphenylalkylglycine wurden der Agfa in Berlin als Entwickler geschützt. Die Löslichkeit in Alkalicarbonaten ist auch ohne Zusatz von Ätzalkalien größer wie diejenige der nahe verwandten Entwickler (D.R.P. Kl. 57^b 279756). — Die Hydrate des Ferrosulfates studierte R. de Forcrand (C. r. de l'Acad. de sciences **158.** 20; Chem. Zentralbl. **85.** I. 856). — H. Hartley, J. Drugman, C. A. Vlieland und R. Bourdillon untersuchten bei dem Studium des Systems Kaliumhydroxyd-Oxalsäure-Wasser die Löslichkeiten und Kristallformen einer Anzahl neutraler und saurer Kaliumoxalate (Journ. Chem. Soc. London **103.** 1747; Chem. Zentralbl. **85.** I. 129). — Die Kristallographie oxalsaurer Salze bestimmte J. Drugman neu (Zeitschr. f. Kristallogr. **53.** 263).

b) Entwicklerlösungen. J. Pinnow gelang es, das hydrochinonmonosulfosaure Natron als Hauptprodukt der ersten Oxydationsstufe in

sulfithaltigen Hydrochinonlösungen nachzuweisen. Die Haltbarkeit einer gebräuchlichen Entwicklerlösung dieser Art ließ sich durch Zusatz von 0.05 Mol. Essigsäure auf 1 l auf das Vierfache erhöhen (Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 41; Phot. Rundsch. **51.** 19). — V. Schilow u. E. Timtschenko fanden, daß Arsenik, Hydroxylamin und Hydrazin in Entwicklern die Stelle von Sulfit als Acceptoren bei der Oxydation des Hydrochinons einnehmen können, doch sind nur die beiden letzteren befähigt, komplexe Verbindungen mit dem Hydrochinon bzw. dessen Oxydationsprodukten nach Art des Sulfits einzugehen (Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 816). — In einer physikochemischen Studie über die Theorie der Negativprozesse legte R. Luther der Dissoziation der Soda und der Art ihrer Salzbildung mit den organischen Komponenten des Entwicklers besondere Bedeutung bei. Es sei auffallend, daß das zweibasische Salz als vermutlicher Träger des reduzierenden Prinzips nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sei (Brit. Journ. of Phot. **59.** 915). — J. H. Mathews und L. E. Barmeier fanden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit photographischer Entwickler mit der Konzentration des Karbonatgehaltes bis zu einer bestimmten Grenze wächst, um dann wieder abzunehmen. Die Karbonatkonzentration, die dem Maximum der Diffusionsgeschwindigkeit entspricht, ändert sich mit der Beschaffenheit der Gelatine und mit ihrem Wassergehalte (Journ. of Physical Chem. **17.** 682; Chem. Zentralbl. **85.** I. 101). — Das Vorhandensein von Konzentrationsströmungen in stagnierenden Entwicklern wurde von H. Seemann experimentell nachgewiesen, sowie deren Verlauf und Wirkungsweise bei den verschieden möglichen Lagen der Platte studiert. Es ergab sich, daß der Entwickler für quantitative Schwärzungsmessungen und für diagnostische Zwecke bewegt werden muß, und selbst bei gewöhnlicher Schalenentwicklung muß zu Zwecken der Photometrierung feiner Belichtungsdifferenzen (bei Spektrallinien, Beugungs- und Interferenzerscheinungen) die Konzentrationsströmung berücksichtigt werden (Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 333). — Die Beschleunigung der Bromsilberreduktion durch Neutralsalze bei einer Anzahl organischer Entwickler erklärte Lüppo-Cramer dadurch, daß die Neutralsalze hier eine ähnliche Wirkung auf den Prozeß ausüben wie bei der Koagulation eines Silbersols (Phot. Corr. **51.** 464). — Nach demselben Forscher läßt sich der Druckschleier durch Jodsalzzusatz zum Entwickler nicht entfernen ohne gleichzeitig das latente Bild zu schwächen (Phot. Corr. **51.** 361).

c) Physikalische Entwicklung. Es seien zunächst die Arbeiten Lüppo-Cramers angeführt. Bei der Umwandlung von AgCl- in AgBr- und AgJ-Gelatine und nachfolgender physikalischer Entwicklung fand eine Zunahme der sogenannten photographischen Empfindlichkeit in der Reihenfolge Chlor-, Brom-, Jodsilber statt, während die photochemische Empfindlichkeit (bei chemischer Entwicklung) in dieser Reihenfolge abnahm. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung konnte eine Empfindlichkeitssteigerung durch Keimbloßlegung (s. o.) nach der Belichtung nicht festgestellt werden, wenn das Halogensilber vollständig in das andere Haloid von höherem Verbindungsgewicht übergeführt worden war (Phot. Corr. **50.** 509). — Die Schichtoberflächenentwicklung bei AgJ

ist nicht durch die bei AgJ besonders auffällige Lichtzerstäubung hervorgerufen, auch kann die Ursache der anormalen Verteilung des AgJ-Bildes nicht in einer besonderen topographischen Verteilung der Substanz des latenten Bildes gesucht werden, ebensowenig wie die größere Geschwindigkeit der physikalischen Entwicklung bei AgJ gegenüber derjenigen bei AgBr als die ausschlaggebende Ursache der anormalen Ag-Ablagerung angesehen werden kann. Diese, sowie auch die in ausgeprägter Form zu Tage tretenden Umkehrungen sind vielmehr durch den Diffusions- und Konzentrationszustand des physikalischen Entwicklers während der verschiedenen Entwicklungsphasen zu erklären (Phot. Corr. **51.** 402). — Bei primärer physikalischer Kornoberflächenentwicklung ist die Menge des aktiven Keimmaterials bei AgJ- größer wie bei AgBr-Gelatine. Das AgBr umhüllt die eingeschlossenen Ultramikronen des Ag und wirkt so in ähnlicher Weise gegen die Auskristallisation des Ag aus der übersättigten Lösung des physikalischen Entwicklers, wie adsorbierte Kolloide allgemein die Kristallisationsgeschwindigkeit herabdrücken. Die Auslösungsgeschwindigkeit der Ag-Reduktion hängt von der Geschwindigkeit der Wirkung der Reduktionslösung ab; denn je langsamer sich bei chemischer und physikalischer Entwicklung die übersättigte Ag-Lösung bildet, desto mehr wird ihre Auslösung durch Ag-Keime von adsorbiertem Halogensilber gestört (Phot. Corr. **50.** 561). — Ein typischer Fall von chemischer Kornoberflächenentwicklung, die im allgemeinen nur bei physikalischer Entwicklung angenommen wird, ließ sich bei ausgedehnter Exposition und Entwicklung feststellen (Phot. Corr. **50.** 17). — Die beschleunigende Wirkung der Schwermetallsalze auf die physikalische Entwicklung mit Gallussäure und Pyrogallol kann dadurch erklärt werden, daß die kolloiden Oxydationsprodukte der genannten Entwickler in ihrer Wirkung als isolierende Membranen von den Metallsalzen, etwa durch Salzbildung, ungünstig beeinflußt werden (Phot. Corr. **50.** 309). — Die Beschleunigung der physikalischen Entwicklung von AgBr-Gelatine durch Zusatz von kolloiden Substanzen zur Entwicklermischung beruht darauf, daß durch den Zusatz die Zersetzung der Mischung verlangsamt wird (Phot. Corr. **51.** 28). — A. u. L. Lumière und A. Seyewetz empfahlen als physikalische Entwickler Lösungen von Doppelsulfiden des Quecksilbers und Natriums bezw. des Silbers und Natriums. Diese Lösungen haben den Vorzug schneller Einwirkung und leichter Herstellung (Eders Jahrbüch. **27.** 181). — Dieselben Forscher arbeiteten eine Methode zur Herstellung von Duplikatnegativen mit Hilfe der physikalischen Entwicklung aus (Phot. Corr. **50.** 51). — Praktische Studien zur Entwicklung nach primärem Fixieren stellte O. Prelinger an (Phot. Corr. **50.** 2).

d) Farbige Entwicklung. Die zuerst von B. Homolka bei seinem Indoxyl- und Thioindoxylentwickler benutzte Fähigkeit des latenten Bildes, den Entwickler farbig zu oxydieren, läßt sich nach R. Fischer und H. Sigrist auch besonders vorteilhaft bei der Entwicklung mit p-Phenylendiamin und seinen Derivaten unter gleichzeitiger Benutzung von Phenolen und deren Derivaten als Kuppelungskörper zur Anwendung bringen. Sowohl durch Variierung des Entwicklers wie des Kuppelungs-

körpers lassen sich die verschiedenartigsten Farbtöne erhalten (Phot. Corr. **51.** 18). — Diese Methode findet im Chromalpapier der Neuen Photogr. Gesellschaft in Steglitz praktische Anwendung (Phot. Rundschau **51.** 46). — Nach Ansicht derselben Forscher sollen sich diese Reaktionen auch für folgende Gebiete verwerten lassen: Verstärkung, Herstellung von Farbrastern, Dreifarbendiapositive, Dreifarbenverfahren mit selektiv sensibilisiertem Halogensilber, Kinematographie in natürlichen Farben (Phot. Corr. **51.** 208). — A. v. Hübl hebt neben der großen Sicherheit und Anwendungsfähigkeit des Chromalverfahrens als empfindlichen Mangel die geringe Lichtechtheit der erzielten Farbtöne hervor (Wien. Mitt. **19.** 241). — Lüppo-Cramer zeigte, daß die farbige Entwicklung feinkörniger Schichten mittelst schwachem Entwickler durch Vorbehandlung mit KJ-Lösung aufgehoben wird. Hierbei soll das Jodsalz die im Halogensilber eingeschlossenen Silberultramikronen bloßlegen und so die Entwicklung beschleunigen. Durch diese Beschleunigung würde das Zustandekommen farbiger Töne aufgehoben (Phot. Corr. **51.** 362). — Für farbige Entwicklung wurde die besondere Eignung einiger Entwickler mehrfach hervorgehoben: H. Herget kombiniert Sulfinol mit Paramidophenol, Metol und Glycin (Phot. Wochenbl. **40.** 261). — Auf die eigenartige Wirkung des Brenzkatechins machten F. Pospiech (At. d. Phot. **1913.** 140; Phot. Wochenbl. **40.** 167; Bull. de la Soc. Belg. **1914.** 25; Phot. Rundsch. **51.** 59) und Florence (At. d. Phot. **1913.** 69) aufmerksam. — Man vergleiche auch die Zusammenstellungen über die Wirkungsweise mehrere Entwickler beim Entstehen farbiger Töne in Phot. Rundsch. **51.** 156, die Arbeiten von J. Switkowski (Phot. Cor. **51.** 373), von O. Kühn (Wien. Mitt. **19.** 372 und Phot. Ind **1914.** 813).

e) Gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren. E. Valenta gab eine brauchbare Kombination mit Pyrogellol an, hielt aber das gleichzeitige Entwickeln und Fixieren außer bei der Ferrotypie und den Schnelldruckverfahren für praktisch bedeutungslos (Phot. Corr. **51.** 347; Phot. Rundsch. **51.** 321). — C. Otsuki und T. Sudzuki empfehlen einen ätzalkalischen Metochinonentwickler, der Fixiernatron enthält (Phot. Corr. **51.** 214; Phot. Rundsch. **51.** 239). – Gleichzeitiges Fixieren bei Standentwicklung wurde von G. Lecorney versucht (Photo Revue **1914.** 122; Phot. Wochenbl. **40.** 217).

f) Entwicklervorschriften. Hydrochinonentwickler. J. C. Sotillo: Hydrochinon für Tropenentwicklung nach der Zeitmethode (Brit. Journ. **1914.** 213; Phot. Wochenbl. **40.** 224). — L. F. Grant: Kombinierter Hydrochinon-Rodinalentwickler (Phot. Rundsch. **51.** 187). — Jod als Beschleuniger bei Hydrochinon (Wien. Mitt. **19.** 548). — Amidolentwickler. H. Baker: Amidol mit Kaliummetabisulfit und Soda (Phot. Rundsch. **51.** 261). — Amidol mit Alaun (Phot. Rundsch. **51.** 141). — Francis Cohos Tiefenentwicklung mit Amidol (Brit. Journ. **1914.** 49; Phot. Wochenbl. **40.** 54). Joly behandelte dasselbe Thema (Brit. Journ. **1913.** 927). — Paramidophenolentwickler. H. Herget: Kombinierter Paramidophenol-Sulfinolentwickler (Wien. Mitt. **19.** 78). — Pillipani: Verschiedene Ansätze mit Paramidophenol (Phot. Wochenbl. **40.** 2). — Glycinentwickler. A. Ulreich: Glycin bei zweifelhafter Ex-

position (Wien. Mitt. **19.** 436). — Glycin für Chlor-Bromsilberpapiere (Phot. Wochenbl. **40.** 128).

g) Verschiedenes. Für Entwicklung ankopierter Papiere empfahl E. Valenta mit Citronensäure angesäuerten Metol-Hydrochinonentwickler (Phot. Wochenbl. **40.** 24; vgl. auch Phot. Rundsch. **51.** 13; Phot. Corr. **51.** 478). — Bemerkenswerte Vorschriften für diese Methode nach E. Valenta, Lebiedzinsky, P. Hanneke und H. Smith sind zusammengestellt in Phot. Rundsch. **51.** 106). — Lüppo-Cramer erhielt mit dem von E. Valenta angegebenen ätzalkalischen Pyrogallolentwickler Pseudosolarisation infolge dichroitischen Schleiers (Phot. Ind. **1914.** 37). — H. Schenkkan: Beseitigung des Gelbschleiers beim nassen Emulsionsverfahren (Zeitschr. f. Reprod. **1914.** 57). — J. Petitot: Saure Entwicklung für Bromsilberpapiere (Phot. Revue **1914.** 77; Phot. Wochenbl. **40.** 135). — O. Kühn: Entwicklung unterexponierter Platten (Wien. Mitt. **19.** 488). — Aceton im Entwickler (Phot. Wochenbl. **40.** 315). — Wie sich Bildumkehrung, Seitenvertauschung und Abziehen der Bildschicht als praktische Methoden zur Herstellung von Duplikatnegativen verwerten lassen, beschrieb E. Stenger (Zeitschr. f. Reprod. **1914.** 3).

9. Fixieren.

Die Beziehungen zwischen Zeit und Konzentration verschiedener Fixierbäder studierten O. Kühn (Wien. Mitt. **19.** 331) und W. Piper (Phot. Rundsch. **51.** 92). — Die Wirkungsweise verschiedener Schnellfixierbäder wurde von C. Welborne Piper in verschiedenen Versuchsreihen mit 10, 20 und 40% $Na_2S_2O_3$-Lösungen und bis zu 20% steigendem NH_4Cl-Gehalt untersucht. Am günstigsten erwies sich eine 20% $Na_2S_2O_3$-Lösung mit $2^1/_2$—5% NH_4Cl. Auch die beschleunigende Wirkung von NH_3-Zusatz wurde konstatiert (Phot. Rundsch. **51.** 124 u. 204; Phot. Wochenbl. **40.** 181 ref.). — Derselbe Forscher stellte vergleichende Versuche zwischen Thiosulfat und Ammoniumsulfocyanid als Fixiermittel an (Brit. Journ. **1914.** 3. Juli 511; Phot. Ind. **1914.** 938; Phot. Rundsch. **51.** 221). — Auch R. Renger-Patzsch studierte die Wirkung des NH_4Cl in $Na_2S_2O_3$-Lösungen (Phot. Ind. **1914.** 322) und besprach den Einfluß des Bisulfits auf dieses Schnellfixierbad (Phot. Ind. **1914.** 451). — Ein saures Schnellfixierbad wird Wien. Mitt. **19.** 548 beschrieben. — Als Fixiernatronzerstörer empfiehlt B. Byron Baryumchloridlösung (Camera Craft **1914.** 82; Phot. Ind. **1914.** 476). — Über Kaliumpermanganat als Fixiernatronzerstörer vgl. Phot. Wochenbl. **40.** 235; Phot. Ind. **1914.** 521; Brit. Journ. of Phot. **1914.** 240. — Als Fixiernatronzerstörer wurde Wasserstoffsuperoxyd von Th. Ohlandt gebraucht (Apollo Nr. **446.** 19; Phot. Wochenbl. **40.** 74). — Die gründliche Entfernung von $Na_2S_2O_3$ durch wiederholtes abwechselndes Fixieren und Waschen beschreiben Gebr. Lumière und A. Seyewetz (Phot. Rundsch. **51.** 6; Phot. Wochenbl. **40.** 49; Wien. Mitt. **19.** 434). — Die von Papier festgehaltenen Silberthiosulfatverbindungen werden nach Blake Smith zweckmäßig durch ein zweites Fixierbad unschädlich gemacht (Brit. Journ. of Phot. **1914.** 265; Phot. Ind. **1914.** 621). — H. Herget beschrieb die

Praxis des Härtens, Fixierens und rationellen Waschens von Entwicklungsdrucken (Phot. Wochenbl. **40.** 21). — H. Schmidt stellte praktische Versuche mit verschiedenen Fixierbädern an (Phot. Ind. **1914.** 1143). — Ein Alaunfixierbad wurde Phot. Rundsch. **51.** 173 beschrieben. — Über die Beschleunigung des Auflösens von Fixiernatronkristallen vgl. Brit. Journ. of Phot. **1914.** 78; Phot. Wochenbl. **40.** 74. — A. Sander berichtete über eine jodometrische Methode zur Bestimmung von freier SO_2 neben $Na_2S_2O_3$ bzw. neben H_2SO_4 (Zeitschr. f. angew. Chem. **27.** Aufsatzteil 194). — Die Verwendung von Jodstärke zur Prüfung auf $Na_2S_2O_3$ wurde Phot. Rundsch. **1914.** 269 beschrieben. Als Indikator für genügendes Auswässern des $Na_2S_2O_3$ wurde Eosin empfohlen (Brit. Journ. of Phot. **1914.** 238; Phot. Ind. **1914.** 521).

10. Verstärken.

R. Namias empfahl der Verstärkung mit Hg eine Chlorierung des Bildes vorauszuschicken (Phot. Corr. **51.** 363). — Zum Zwecke besserer Abstufung schwärzte derselbe Forscher das mit $HgCl_2$ gebleichte Bild progressiv, und zwar zunächst mit Natriumsulfit und später mit Metol-Hydrochinonentwickler (Phot. Corr. **50.** 304). — Haddon ersetzte den Bromkaliumgehalt im Hg-Verstärker durch HCl. Gebr. Lumière und A. Seyewetz verstärkten mit einer Lösung von HgJ_2 und Na_2SO_4 und entwickelten danach. Für die Schwärzung kommt nach vorhergegangener Bleichung mit $HgCl_2$ nach Hauberisser vorzugsweise auch Brenzkatechin in Frage (Phot. Rundsch. **51.** 93). — Verschiedene Arbeitsmethoden mit HgJ_2-Verstärker beschrieb O. Kühn (Wien. Mitt. **19.** 268). — Vgl. ferner: Schwärzung des gebleichten $HgCl_2$-Bildes durch Reduktion mittelst $SnCl_2$ (Phot. Wochenbl. **40.** 223) und mittelst alkalischer Formalinlösung (Photo Revue 8. Febr. **1914.** 48; Phot. Wochenbl. **40.** 84). — Jodquecksilberverstärker (Phot. Wochenbl. **40.** 192). — A. E. Bawtree. Bleiverstärker (Amateur Photographer 25. Mai **1914.** 497; Phot. Ind. **1914.** 812). — Uranverstärker in getrennt haltbaren Lösungen (Photo Revue **1914.** 32; Phot. Wochenbl. **40.** 64). — Eine Verstärkung mit Chrombleichung und nachfolgender Entwicklung beschrieb G. Moherly (Amateur Photographer **1914.** 149; Phot. Ind. **1914.** 305; Phot. Rundsch. **51.** 74). — Zu dieser Methode gab auch R. Namias neue Vorschriften (Phot. Rundsch. **51.** 320).

11. Abschwächen.

Unret Zugrundelegung der von R. Luther gegebenen Einteilung der Abschwächer in subtraktive, proportionale und superproportionale (vgl. Phot. Rundsch. **1910.** 165) haben E. Stenger und H. Heller die Wirkungsweise der verschiedenen Abschwächer quantitativ gemessen (Ed. Jahrb. **27.** 126). — Die Abschwächung mit Persulfat erfolgt nach denselben Forschern in 2 Phasen, der Bildung von Ag-Ionen und der katalytischen Einleitung und Beschleunigung der Abschwächung durch die gebildeten Ag-Ionen. Säuregehalt beschleunigt den primären Prozeß stark, den sekundären wenig. Die zweiphasige Wirkung der Persulfat-



lösung erklärt zwanglos ihre Tendenz zur superproportionalen Abschwächung. Auch die verschiedenartige Wirkung der Persulfatlösung auf die wenig gedeckten Plattenteile bei Anwendung von destilliertem bzw. chlorhaltigem Wasser findet in der zweiphasigen Natur des Prozesses ihre Erklärung (Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 309). — Gegenüber dieser katalytischen Theorie der Persulfatabschwächung hielt Lüppo-Cramer an seiner Annahme von der dispersoidchemischen Natur des Prozesses fest. Die zum Teil auf ältere Studien des Verfassers fußende Begründung ersehe man aus der Originalarbeit (Phot. Corr. **51.** 240). — Trotz dieser Einwände hielten E. Stenger und H. Heller die katalytische Wirkung der Ag-Ionen für das Charakteristikum der Persulfatabschwächung ohne dabei zu bestreiten, daß der Prozeß durch dispersoidchemische Verschiedenheiten des Negativsilbers beeinflußt werden könne. Auch die Abschwächung der Silberkolloidgelatineplatten mit Persulfat wurde herangezogen (Zeitschr. f. wiss. Phot. **14.** 177). — H. E. Smith untersuchte die Wirkung einer Mischung von Erdmanns Kalisalz $[Co_2(NH_3)_4.(NO_2)_8K_2]$ und Natrium-Kobaltnitrit $[Co_2(NO_2)_6.6NaNO_2]$ als Abschwächer und stellte deren persulfatartige Natur fest (Phot. Rundsch. **51.** 73; Phot. Ind. **1914.** 188). — Vgl. hierzu auch die Arbeiten von W. Kurpinsky (Phot. Wochenbl. **40.** 284; Wien. Mitt. **19.** 162), in denen sich Belege für eine teils proportionale, teils superproportionale Wirkungsweise der genannten Mischung finden. Nach N. Purnell hat saurer Kaliumpermanganat-Abschwächer den Charakter des Persulfat-Abschwächers (Camera Craft **1914.** 82; Phot. Ind. **1914.** 476). — Zur lokalen Abschwächung mit Ammoniumkupferchlorid und Fixiernatron vgl. Phot. Welt. **1914.** 107. Die Abschwächung von Auskopierpapieren wird beschrieben (Phot. Rundsch. **1914.** 203). — Vgl. auch das allgemein gehaltene Referat von Jacob (Phot. Rundsch. **1914.** 145).

12. Schwärzung und Sensitometrie.

Die Arbeiten von J. H. Icans und A. Reis sind auch für die Schwärzungsgesetze von Bedeutung. Nach dem ersteren sind die klassischen Gesetze der Dynamik auch maßgebend bei der Lichtfortpflanzung im freien Äther und bei der Anwendung der Thermodynamik auf die Strahlung. Im Falle der Einwirkung strahlender Energie auf ein einzelnes Elektron müssen sie jedoch fallen gelassen werden (Philos. Magazine **27.** 14; Chem. Zentralbl. **85.** I. 843). — A. Reis erörterte den Begriff der Eigenfrequenz der Stoffe und ihren Zusammenhang mit den Eigenschaften und Veränderungen der Materie, wobei er auch die Wechselwirkung zwischen strahlender Energie und Resonatoren in materiellen Systemen (u. a. chemische Lichtwirkungen) berücksichtigte (Die Naturwissensch. **2.** 204). — W. Scheffer modifizierte sein Röhrenphotometer dahin, daß er für die Praxis als Basis der Abstufung 1.5 an Stelle 2.0 annahm. Durch Nebeneinanderlagerung zweier identischer Stufenreihen auf eine Platte und passende Abblendung der einen Reihe kommen Intensitätsintervalle von 1—38000 zur Geltung (Eders Jahrb. **27.** 175, vgl. daselbst die weitere Literatur). — André Callier studierte

die Homogenität der photographischen Platte und stellte fest, daß stellenweise ungleiche Schwärzung einer gleichmäßig belichteten Platte auf den Trocknungsprozeß zurückführbar ist. Die Versuchsergebnisse führten zur Aufstellung einiger für die Photometrie wichtiger Regeln (Bull. de l'Associat. Belg. **1914.** 15; Phot. Wochenbl. **40.** 115). — Nach A. Miethe und E. Stenger liegt bei der Agfa-Spezialplatte der geradlinige Verlauf der Gradationskurve zwischen 1 und 4000 Lichtwerten, während die gewöhnliche Agfaplatte einen geradlinigen Verlauf der Kurve zwischen 1 und 800 Lichtwerten zeigt. Die Spezialplatte gab dementsprechend auch bei 20 facher Überbelichtung noch völlig brauchbare Bilder (Atel. d. Photogr. **1914.** Heft 3). — Bei dem von J. Baillaud beschriebenen photographischen Spektrophotometer soll die subjektive Bestimmung des Schwellenwertes durch die Bestimmung derjenigen Lichtmenge ersetzt werden, die für jede Strahlung der Platte eine bestimmte Schwärzung erteilt (Le Radium **10.** 402; Chem. Zentralbl. **85.** I. 833). — W. B. Ferguson benutzte zur Prüfung der Empfindlichkeit orthochromatischer Platten gegen Tageslicht den Goldbergkeil. Künstliches Tageslicht wurde durch Osramlicht mit Spezialfilter erzielt (Zeitschr. f. Reprod. **1914.** 62). — Bei sensitometrischen Versuchen am Pigmentprozeß stellte A. Schuller fest, daß die Dicke der vom Licht zu durchdringenden Bichromatschicht die absorbierende Wirkung des Farbstoffes verstärkt. Da die Absorption der Schicht aber mit der Konzentration des Bichromates wächst, erklärt sich die Tatsache, daß ein Papier umso härter kopiert, je verdünnter das Sensibilisierungsbad ist. Die Zunahme der Konzentration des Sensibilisierungsbades steigert die Empfindlichkeit, die sich einem Endwert nähert. Das bekannte „Nachkopieren" im Dunkeln beruht auf der Einwirkung des im Lichte gebildeten Chromisalzes auf unveränderte Bichromatgelatine und beeinflußt die Gradation nicht (Zeitschr. f. Reproduktionstechn. **1913.** 34). — K. Kieser empfahl die Charakterisierung der Auskopierpapiere nach denselben Methoden wie diejenige der Platten vorzunehmen. Die Benzinkerze des Scheiner-Sensitometers sei durch eine zehnkerzige Metallfadenlampe zu ersetzen. Bei der Schwärzungsbestimmung müsse die freie Öffnung des Polarisationsphotometers durch ein gleichbehandeltes Stück des gleichen Papieres bedeckt werden (Eders Jahrb. **27.** 105). — Die Anwendbarkeit des Hurter-Driffieldschen Gesetzes auf Papierkopien wurde von F. F. Renwik untersucht (Eders Jahrb. **27.** 117). — Einen Beitrag zur Sensitometrie speziell photomechanischer Platten lieferte K. Mees in Penroses Pictorial Annual 1913/14; Zeitschr. f. Reprod. **1914.** 103).

13. Optische Sensibilisierung.

J. M. Eder charakterisierte das dem Urobilin nahestehende Hämatoporphyrin als einen intensiv wirkenden Sensibilisator; bei λ 630, 583, 555, 552 $\mu\mu$ sind vier starke Bänder vorhanden. Oxyhämoglobin und Hämin erwiesen sich in photodynamischer Hinsicht als wirkungslos. Diese Befunde sind auch in photobiologischer Hinsicht von großem Interesse (Sitz. Ber. der k. Akad. d. Wiss. **72.** Abt. IIa; Eders Jahrb. **27.**

188). — Pinachromviolett, ein wahres Isocyanin, gibt in Mischung mit Orthochrom, Pinaverdol, und Pinachrom nach E. König panchromatisch sensibilisierende Bäder. Diese Kombinationen bewährten sich besser wie die bisher mit Pinacyanol üblichen und erzeugten bei gleicher Grünempfindlichkeit eine größere Rotempfindlichkeit, als wie sie den reinen Pinachromplatten eigen ist. Man vgl. die Absorptionsbänder (Phot. Rundsch. **51.** 49; Phot. Wochenbl. **40.** 115). — Über Pinachromviolett wurde auch Phot. Corr. **51.** 288 referiert.

Nach E. Bing sind einige näher beschriebene kernmethylierte Isocyanine dem Äthylrot (Diäthylisocyanin) als Sensibilisatoren überlegen. Es wurden interessante Beziehungen zwischen Konstitution und Sensibilisierung festgelegt (Techn. Studien **1914.** Heft 11; Phot. Ind. **1914.** 1050). — H. Lehmann konnte durch ultrarote Sensibilisierung der Platte eine Wirkung bis 950 $\mu\mu$ feststellen. Ein weiteres Eindringen in das Ultrarot ist mit Hilfe der Phosphorophotographie möglich, die von Bequerel begründet und von Draper ausgebaut wurde und sich auf die Auslöschung der Wirkung der Phosphoreszenz durch ultrarote Strahlen stützt (Ann. d. Phys. **39.** 53). — Sehr hohe Rotempfindlichkeit erhielt P. E. Dhein durch ein Bad, das aus einer Mischung von Pinaverdol, Homokol, Dicyanin und Pinacyanol bestand (Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 323). — E. Stevenson untersuchte mehrere Sensibilatoren in Hinsicht auf ihre Schutzwirkung als Kolloide. Durch Ultrafiltration wurde eine Absorption des Farbstoffes durch die dispergierten Teilchen festgestellt (Kolloid-Zeitschr. **1912.** 249). — Nach F. J. Hargreaves ist eine oberflächliche Prüfung farbenempfindlicher Platten mit Hilfe des Paget-Rasters (s. u.) möglich (Photogr. and Focus. **1914.** 106; Phot. Ind. **1914.** 219). — Über Sensibilisierungsbäder ohne Ammoniakzusatz wurde Photo. Revue **1914.** 16 und Phot. Wochenbl. **40.** 54 berichtet. — W. Jackson hob die Wirkung panchromatisch sensibilisierender Bäder durch Lösungen auf, die KNO_2 und Essigsäure bzw. SO_2 enthielten (Brit. Journ. of Phot. **1913.** 30). — Als Entwickler für panchromatische Platten wurde von W. N. Hartley bisulfithaltiger Amidolentwickler angegeben (Brit. Journ. of Phot. **1913.** 224). — Ausgehend von den Arbeiten Andresens und Kiesers fand W. H. Klebe, daß die Auskopier-Kollodiumemulsionen der Sensibilisation besser zugänglich sind wie die entsprechenden Gelatineemulsionen, die letzteren zeigten zudem in sensibilisiertem Zustande geringere Haltbarkeit (Phot. Ind. **1914.** 110).

14. Lichtfilter.

A. v. Hübl gab in seiner Monographie „die photographischen Lichtfilter“ eine Übersicht über Wirkungsweise und Anordnung der Filter für alle Zwecke der Photographie (W. Knapp, Halle a. S.). — Vgl. auch die Ausführungen desselben Forschers über die beim Photographieren mit ortho- und panchromatischen Platten gebräuchlichen Filter (Wien. Mitt. **19.** 145). — E. Stenger untersuchte zahlreiche orthochromatische Handelsplatten mit gedämpfter Blauempfindlichkeit und stellte neben dem Mangel an genügender Blauabsorption das Auftreten von Störungen durch den Filterfarbstoff in der Schicht fest. Der Gebrauch einer Gelbscheibe

sei demgegenüber vorzuziehen. Auch wurde gefunden, daß durch Überlagerung einer sensibilisierten Emulsionsschicht mit einer mittelst Filtergelb gefärbten Gummiarabicum-Schicht die gewünschte Blauabsorption ohne schädliche Nebenwirkungen korrekt erreichbar ist (Zeitschr. f. Repr. **1914.** 51). — Die wichtigsten für Gelbfilter in Betracht kommenden Farbstoffe und ihre Anwendung diskutierte E. König (Phot. Rundsch. **51.** 81). — Die Anwendung von Gelbscheiben besprach H. Harting (Phot. Rundsch. **50.** 119), ihre Herstellung beschrieb E. O. Langer (Phot. Rundsch. **50.** 151). — Über die Brauchbarkeit der Ultrarot-Monochromatfilter berichtete F. Paschen (Ann. d. Phys. **43.** 858). — Nicht glukosidartige Kumarinderivate wurden zur Herstellung von Ultraviolett absorbierenden Filtern verwandt von Kopp und Joseph (Chem. Zentralbl. **83.** II. 1999).

15. Photographie in natürlichen Farben.

a) Dreifarbenverfahren. Im Raydex-Prozesse werden farbige Pigmentschichten mit Hilfe des Ozobromverfahrens kopiert und zum Zwecke der Dreifarbenphotographie als Positive zur Deckung gebracht. Es liegt also eine Variante des subtraktiven Dreifarben-Pigmentprozesses vor. Der letztere vermochte sich trotz seiner größeren Einfachheit nicht durchzusetzen, und so muß auch bezweifelt werden, daß das Raydex-Verfahren den modernen Rasterverfahren den Rang streitig machen wird. Näher beschrieben wurde es von H. Kessler (Phot. Corr. **51.** 453) und W. Piper (Brit. Journ. of Phot. **1914.** Februarheft; Phot. Ind. **1914.** 245). — Vgl. auch Phot. Rundsch. **51.** 125. — B. Bichtler stellte subtraktive Farbenphotographien durch Kopieren der Monochromnegative auf einem nach jedem Kopieren von neuem lichtempfindlich gemachten Bildträger in der Weise dar, daß die auf die erste Kopie folgenden Kopierungen von der Seite des Schichtträgers aus, also durch die früher erzeugten Kopien hindurch, vorgenommen wurden. Hierdurch sollen Überdeckungsfehler vermieden werden (D.R.P. Anm. B. 70568). — Den Arbeitsgang einer Ozobrompinatypie beschrieb H. Franke. Das Verfahren soll zum Kopieren von Autochromplatten dienen (Phot. Ind. **1914.** 449). — Die Anwendung des Bromöldruckes (s. u.) als Positivverfahren bei Dreifarbenaufnahmen empfahl S. Reinke (Photograph **1914.** 53; Phot. Ind. **1914.** 873). — Über den gegenwärtigen Stand der Dreifarbenautotypie berichtete K. H. Broum (Phot. Corr. **51.** 450.). — Als im nahen Zusammenhang mit der Dreifarbenphotographie stehend sei das D.R.P. 266061 von K. Zeiß erwähnt, das die Vorführung naturfarbiger Kinobilder zum Gegenstande hat. — Die von verschiedenen Forschern (F. W. Lanchester, J. Rheinberg, A. Cheron, G. Lippmann) unabhängig von einander entdeckte Mikrospektramethode wurde neu von J. und E. Rheinberg bearbeitet. Ohne praktische Erfolge zu versprechen, nimmt diese Methode neben bedeutendem wissenschaftlichem Interesse den Vorzug getreuster Farbwiedergabe für sich in Anspruch. Eine korrekte Kamerakonstruktion und eine richtige Plattenwahl wurden besonders berücksichtigt (Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 373).

b) Rasterverfahren. Als praktisch bewährtes Rastermaterial erwies sich die Autochromplatte. Nach Gebr. Lumière und A. Seye-

wetz kann die zweite Belichtung vor oder nach dem Lösen des zuerst entwickelten Bildes erfolgen. Es ist möglich, die zweite Entwicklung physikalisch, nach dem Fixieren, vorzunehmen (Phot. Corr. **50.** 5). — Die Beobachtungen O. Zoths bei Autochromaufnahmen einfacher Spektralfarben und Spektralmischungen ergänzten in einigen Punkten die früheren Arbeiten A. v. Hübls (Wien. Mitt. **19.** 539). — Man versuchte mehrfach die Empfindlichkeit der Autochromplatte durch Nachsensibilisation zu steigern. Auf diesem Wege gelangen Léon Gimpel Momentaufnahmen bei $^1/_{100}$ und $^1/_{125}$ Sek. (Phot. Rundsch. **51.** 11). — Adrien setzte durch Nachsensibilisation mit Pinachromlösung 1 : 1 000 000 die Belichtungsdauer der Autochromplatte auf $^1/_4$ der sonst erforderlichen herab (Phot. Ind. **1912.** 929). — Über Nachsensibilisierung vgl. auch E. Wallot (Phot. Revue 8. Febr. **1914.** 47; Phot. Wochenbl. **40.** 84). — Zahlreich sind die Vorschläge zur Verbesserung der Arbeitsmethoden. Beobachtungen beim Belichten, Entwickeln, Verstärken und Abschwächen von Autochromplatten teilte R. Namias mit (Eders Jahrb. **27.** 162). — M. V. Cremier gab Chloranol vor dem Metochinon bei der Entwicklung den Vorzug (Wien. Mitt. **19.** 433; Phot. Rundsch. **51.** 260; Phot. Wochenbl. **40.** 324; Phot. Revue **1914.** 196). — Zur Hervorrufung starker Beleuchtungskontraste bei Autochromien empfahl G. Balagny sauren Amidolentwickler (Brit. Journ. of Phot. **1913.** Suppl. 7. Febr.). — Stereoautochromien werden nach A. Riboulet vorzugsweise mit Pyrogallol und Diamidophenol entwickelt (Photo Revue **1914.** 183; Phot. Ind. **1914.** 811). — Zur Entwicklung von Autochromien vgl. ferner E. Irmenbach (Wien. Mitt. **19.** 501) und B. Hitchens (Brit. Journ. of Phot. 5. Juni **1914.** 22; Phot. Ind. **1914.** 810). — Die Anwendung des Bleiverstärkers bei unterexponierten Autochromien beschrieb A. E. Bawbee (Camera Craft Juni **1914.** 295; Wien. Mitt. **19.** 471; Phot. Wochenbl. **40.** 370. — David verstärkte durch Chrombleichung und nachfolgende Entwicklung mit Amidolsulfit (Phot. Ind. **1912.** 929). — Das bei Autotypien mit Erfolg durchgeführte Cyankaliumverfahren soll nach P. v. Schrott auch beim Abschwächen von Autochromien ein zartes Angreifen des Bildes gewährleisten (Phot. Corr. **50.** 397). — Das Drucken von Autochromien auf Papier mit Hilfe des Dreifarbenkohledruckes beschrieb A. Carrara (Brit. Journ. of Phot. **1914.** 10. Suppl. on Col. Phot.; Phot. Ind. **1914.** 475; Wien. Mitt. **19.** 265). — Über das Kopieren von Autochromplatten ohne Negativumkehrung vgl. E. Cousin (Brit. Journ. **1914.** 7. Suppl. on Col. Phot.; Phot. Wochenbl. **40.** 94). — Das Interesse für den Paget-Prize-Raster ist gestiegen. Nach A. v. Hübl übertrifft diese Platte zwar die Autochromplatte hinsichtlich größerer Transparenz und leichterer Kopierbarkeit, doch steht sie der letzteren in Brillanz und Farbenrichtigkeit der Bilder nach. Auch erwies sich bei der Paget-Prizeplatte die Möglichkeit nicht tadellosen Kontaktes zwischen Raster und Negativplatte einerseits und Raster und Diapositiv andererseits als Fehlerquelle (Wien. Mitt. **19.** 2). — Auch nach Phot. Rundsch. **51.** 124 führten Vergleiche zwischen Autochrom- und Paget-Prizeplatte zu dem Resultate, daß die kürzere Belichtung, größere Transparenz, einfachere Vervielfältigung infolge Rastertrennung und bessere Wiedergabe des Weiß zweifellos Vorzüge der Paget-Prize-

platte sind. Dagegen wurden die ungenaue Farbenwiedergabe, die auffallende Veränderung des Kolorits bei nicht ganz senkrechter Betrachtung und die Schwierigkeit des völlig richtigen Kontaktes als große Nachteile derselben Platte gegenüber der Autochromplatte empfunden. — P. Thieme rühmt an der Pagetplatte die große Lichtdurchlässigkeit und die Möglichkeit, das Diapositiv an besonders dichten Stellen dunkler kopieren zu können (Phot. Rundsch. **51.** 65). — Weitere Beobachtungen an der Pagetplatte teilten mit E. König (Phot. Rundsch. **50.** 277), R. Renger (Phot. Rundsch. **50.** 363), Mc. Intosh (Brit. Journ. of Phot. **1914.** 12. Suppl. on Col. Phot.; Phot. Ind. **1914.** 474). — Die Bedeutung der Pagetplatte für den Dreifarbendruck besprach O. Mente (Zeitschr. f. Reprod. **1914.** 2). — Der geringe Erfolg des bekannten Cousinschen Verfahrens ist nach A. v. Hübl im Fehlen eines Gelbfilters, in den unvermeidlichen Gradationsmängeln der Photographie und in der wechselnden spektralen Zusammensetzung des Tageslichtes begründet (Wien. Mitt. **19.** 308; Phot. Wochenbl. **40.** 394). — Von weiteren Farbrastern wurden beschrieben: Paget-Whitfield-Raster (Brit. Journ. of Phot. **1912.** 367). — Farbenschirmplatte The Leto (Brit. Journ. of Phot. April **1913**). — Mehrfarbenpunktraster der Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation (Brit. Journ. of Phot. **1912.** 53. Suppl. on Col. Phot.). — Farbrasterplatte J. H. Christensen (Brit. Journ. of Phot. **1913.** 255. D.R.P. 278043). — Gummiharzrasterplatte J. Bamber (Brit. Journ. of Phot. **1912.** 677). — Mehrfarbenkornraster von K. Wiebking (D.R.P. 250036). — Dreifarbenrasterfilm nach L. Dyfay (Eders Jahrb. **27.** 300; Franz. Pat. 442881).

c) Ausbleichverfahren. Allgemeines. K. Gebhard brachte wertvolle Beiträge zur Kenntnis des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und des Einflusses des Substrates auf die Echtheit der Färbung. Diese unterliegt vor allem dem Einflusse des Färbungsperoxydes, das seinerseits infolge intramolekularer Oxydation unter dem Einflusse des Lichtes zerstörbar ist. Die durch Belichtung mehr oder weniger gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Farbstoffe ist für den Grad der Lichtempfindlichkeit maßgebend. Die Lichtempfindlichkeit des Farbstoffes an sich beruht auf seiner Verbindungsfähigkeit mit anderen Körpern, vor allem mit dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit der Luft (Phot. Corr. **50.** 76 u. 118; Eders Jahrb. **27.** 79). — Die Lichtechtheit ließ sich durch Überführung des ungesättigten Farbstoffkomplexes in einen gesättigten erhöhen. Unter den verschiedenen Möglichkeiten ist die Wahl eines geeigneten Brückengliedes, die Bildung von Additionsverbindungen, Kondensationen und Ringschlüssen hervorzuheben. Es muß auf die zahlreichen Beispiele in der Originalarbeit hingewiesen werden (Phot. Corr. **51.** 163). — Nach demselben Forscher darf bei der photochemischen Veränderung von Farbstoffen das Vorhandensein eines Schwellenwertes als sicher angenommen werden. Die verschiedene Haltbarkeit der Farben bei schwachem Lichte kann nur hierauf und nicht auf geänderte Absorptionsverhältnisse zurückgeführt werden. Bei einigen Triphenylmethanfarbstoffen liegt der Schwellenwert auffallend tief (Zeitschr. f. angew. Chem. **1914.** 4). — K. Gebhard wies ferner auf die größere

Lichtbeständigkeit von Färbungen gegenüber derjenigen ihrer Lösungen hin und diskutierte den Einfluß der freien Amidogruppe bei Resorzinfärbungen als Beispiel einer photochemischen Oxydation (Phot. Corr. **51.** 384). — P. Lasareff fand bei Ausbleichversuchen an Farbstoffen im sichtbaren Spektrum, daß die Wirkung der kürzeren Wellenlänge überwiegt, wenn die Farbstoffe zwei übereinandergelagerte Absorptionsbanden zeigen (Ann. d. Phys. **37.** 812).

d) Sensibilisatoren für das Ausbleichverfahren. Die relative Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen mit Hilfe bekannter Sensibilisatoren bestimmte G. Kümmell (Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 134). — Nach den Versuchen R. Ihrans über die Sensibilisierung des Methylenblau und anderer Farbstoffe durch Einwirkung von Sulfiten in Kombination mit Anethol und Thiosinamin ist die beschleunigende Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoff-Sulfitmischungen eine charakteristische Eigenschaft ungesättigter Kohlenstoffverbindungen (Phot. Corr. **50,** 535; Chem. Ztg. Repert. **1913.** 103). — Eine neue Gruppe kräftiger Sensibilisatoren für den Ausbleichprozeß fand A. Just in den Allylthioharnstoffen. Die sensibilisierende Kraft wächst mit der Anzahl der eintretenden alifatischen Radikale und ist z. B. beim Diäthylallylthioharnstoff zwölfmal größer wie beim Thiosinamin (Phot. Corr. **50.** 168). — Vgl. hierzu auch die Ausführungen von J. H. Smith (Phot. Corr. **50.** 400). — Gebr. Lumière und Jougla sensibilisierten mit Hypochloriden, Hypobromiden, Hypojdiden für sich oder unter Beigabe von Chloriden, Bromiden, Jodiden der Alkalien, alkalischen Erden und Leichtmetalle. Fixiert wurde mit schwefligsauren Salzen oder Ammoniakdämpfen (D.R.P. 258241). — Das Verhalten von Glyzerin und Arsenaten als Sensibilisatoren studierte C. W. Bennet (Brit. Journ. of Phot. Suppl. Jan. **1913.**). — Über Sensibilisierung von Erythrosin, Methylenblau und Uranin berichtete S. R. Cajal (Chem. Ztg. **1912.** 569). — Worel empfahl Harzleim als Sensibilisator für Methylenblau und Erythrosin (Eders Jahrb. **27.** 90).

e) Utocolorpapier. Während nach J. H. Smith beim neuen Utocolorrapidpapier die Kopierdauer gegen früher kaum geändert ist, liegen die Fortschritte des neuen Fabrikates im Wegfall der Feuchtigkeit, im gleichmäßigen Kopieren, in rationeller Filterwirkung und in der Herabsetzung der Fixierdauer (Phot. Corr. **50.** 400). — Auch nach den Berichten von E. Valenta (Phot. Corr. **49.** 361) und K. Gebhard (Phot. Corr. **50.** 76) stellt das neue Smithsche Papier eine Verbesserung gegenüber den früheren Präparaten dar. J. H. Smith ließ sich als Kompensationsfilter Chinin und Aeskulin zur Absorption der ultravioletten Strahlen schützen (D.R.P. 252994). — K. Gebhard stellte fest, daß beim Ausbleichen des Utocolorpapieres der Luftsauerstoff keine Rolle spielt; die Geschwindigkeit des Ausbleichens erwies sich abhängig von der Natur der Farbfilter, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit (Phot. Corr. **50.** 76).

16. Positivverfahren.

a) Pigmentdruck und verwandte Verfahren. E. Valenta studierte den Einfluß verschiedener, willkürlich gewählter Salze auf die

Steigerung der Empfindlichkeit von Chromat-Fischleim-Albuminschichten und erhielt besonders bei $CuCl_2$ gute Resultate (Phot. Corr. **51.** 329). — Ausgehend von diesen Versuchen erhöhte J. M. Eder die Empfindlichkeit chromierter Pigmentgelatine durch Zusatz von 0.1—0.2 % $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ zu den Chrombädern. Die Haltbarkeit der so sensibilisierten Schichten ließ sich durch Citratzusatz erhöhen (Phot. Corr. **51.** 326). — Ein Nachteil dieses Verfahrens scheint in der beschränkten Haltbarkeit der bei Gegenwart von Kupfersalzen sensibilisierten Pigmentschichten zu beruhen, denn auch Thorwaldsen hob hervor, daß bereits Spuren von Kupfer- und Eisensalzen die freiwillige Zersetzung solcher Präparate beschleunigen (Phot. Wochenbl. **40.** 25). — L. Margaillan bestimmte die wirkliche Azidität der Chromsäure dadurch, daß er die elektromotorische Kraft eines Elementes maß, in welchem eine mit Wasserstoff gesättigte Platinelektrode, die teilweise in Chromsäurelösung hing, mitwirkte. Das Diagramm zeigte zwei den beiden Säuregruppen und den beiden Farbumschlägen mit Helianthin und Phenolphtalein entsprechende Abstufungen (C. r. de l'Acad. des sciences **157.** 994; Chem. Zentralbl. **85.** I. 112). — R. Namias berichtete über die Herstellung haltbar sensibilisierter Gummidruckpapiere (Phot. Rundsch. **51.** 44). — Über Entwickler und Chrombäder für Reliefphotographie nach R. Namias vgl. Phot. Rundsch. **51.** 277. — W. Weißermel stellte Versuche nach einem aus Pinatypie und Pigmentdruck kombinierten Verfahren an (Phot. Rundsch. **51.** 72). — Florence beschrieb das direkt kopierende Bühlersche Pigmentpapier, bei dem der Fortschritt des Kopierens infolge der dünnen Schicht in der Durchsicht beurteilt werden kann (Phot. Chronik **1914.** 229). — Über weitere Ausführungen des Pigmentdruckes vgl. A. Carrara, Alkoholische Sensibilisierung zwecks beschleunigter Trocknung (Phot. Rundsch. **51.** 60). — Pigmentprozeß nach M. Sury (Brit. Journ. of Phot. **1914.** 72; Phot. Wochenbl. **40.** 64). — Pigmentprozeß nach E. Williams (Bull. Belg. März **1914.** 99; Phot. Wochenbl. **40.** 276). — Chromkopierverfahren nach Arbuthuod (Phot. Wochenbl. **40.** 41). — Herstellung von Duplikaten unter Anwendung des Bichromatverfahrens nach R. Beckers (Wien. Mitt. **19.** 362). — Von neueren Arbeiten über den Ozobromdruck sind zu erwähnen: R. Namias, Praktische Erläuterungen zum Ozobromprozeß (Phot. Rundsch. **51.** 100). — W. R. Jackson, Ozobromdruck in einem Bade (Phot. Chronik **1914.** 101). — H. Franke, Über Ozobrompinatypie (Phot. Ind. **1914.** 450). — W. Weißermel, Pigmentgravüre nach Koppmann auf Grund des Ozobromverfahrens (Phot. Rundsch. **51.** 53).

b) Bromöldruck. Von Neuerscheinungen, die in das „Bromöldruck" genannte, neuerdings sehr beliebte Kopierverfahren einführen sollen, sind anzuführen: E. Mayer, Das Bromöldruckverfahren. 3. Aufl. W. Knapp in Halle. (Vgl. Phot. Corr. **50.** 11; Phot. Wochenbl. **40.** 275). — A. Streißler, Öldruck und Bromöldruck. Ed. Liesegang (M. Eger) in Leipzig. — Puyo-Stürenburg, Das Ölfarbenkopierverfahren. 2. Aufl. Union in Berlin. — A. Mebes, Der Bromöldruck. Union in Berlin. (Vgl. Phot. Wochenbl. **40.** 350). — H. Seemann beschrieb eine Abkürzung des Mayerschen Verfahrens; das Bleichbad kommt zwischen

Entwickeln und Fixieren zur Anwendung und das zweimalige Fixieren wird in einer Operation zusammengezogen (Phot. Rundsch. **51.** 7; Phot. Corr. **51.** 143. 148. 230. 270). — Derselbe Autor besprach die Sonderstellung des Amidolentwicklers bei dem Bromöldruck und legte der künstlichen Auflockerung der Gelatine vor dem Bleichen und Gerben besondere Bedeutung bei (Phot. Rundsch. **51.** 86). — E. Mayer warnte demgegenüber vor den angestrebten Vereinfachungen des Verfahrens und der chemischen Beeinflussung der Gelatinequellung, da die Individualisierung der Technik dadurch behindert würde (Phot. Rundsch. **51.** 163). — Von weiteren Arbeiten über den Bromöldruck sind zu nennen: R. Renger-Patzsch, Öl- und Bromöldruck nach R. Demachy und E. Mayer (Phot. Ind. **1914.** 9). — Rob. Zeh, Praxis des Öldruckes (Phot. Rundsch. **51.** 94). — R. Ehrensberger, Praktische Vorschläge zum Bromöldruck (Phot. Rundsch. **51.** 180). — H. Benndorf, Die Technik des Bromöl-Umdruckverfahrens (Phot. Rundsch. **51.** 129). — Wurm-Reithmayer, Öldruck oder Bromöldruck? (Phot. Rundsch. **51.** 305). — L. Lemaire, Entfettung von Ölfarbendrucken (Photo Revue **1913.** 193; Phot. Wochenbl. **40.** 64). — W. Tolkowski, Bromöldruck (Photo Revue **1914.** 142; Phot. Wochenbl. **40.** 274). — H. Mikolasch, Praxis des Bromöldruckes (Wien. Mitt. **19.** 65). — Vgl. auch Phot. Wochenbl. **40.** 15.

c) Platin- und Goldtonung. Gebr. Lumière und A. Seyewetz fanden, daß die verschieden beschleunigende Wirkung mehrerer Säuren auf die Platintonung nicht auf einer Reduktionswirkung, sondern auf der Ionisation des Kaliumplatinchlorürs beruhe. Die Platintonung arbeitet rationeller als die Goldtonung. Es werden 90 % des angewandten Metalles verbraucht, nach erfolgter Tonung beträgt die im Bilde vorhandene Silbermenge nur noch 25—30 % der ursprünglichen Menge (Rev. chim. pure et appl. **16.** 302; Phot. Corr. **50.** 109). — Dieselben Forscher betonten den Vorzug, den die mineralischen Säuren gegenüber den organischen Säuren bei der Platintonung infolge mangelnder reduzierender Wirkung bieten (Wien. Mitt. **19.** 215). — Eine Sensibilisierungslösung für Platin-Ferrioxalatpapier gab James Thompson an (Phot. Wochenbl. **40.** 4). — Über zweifarbige lokale Tonung von Platindrucken vgl. Phot. Ind. **1914.** 503. — Der Platinprozeß im Winter wurde in Phot. Rundsch. **51.** 11 beschrieben. — Nach W. H. Perkins enthält der in bleihaltigen Tonfixierbädern sich bildende Niederschlag außer Bleisulfid auch erhebliche Mengen Schwefel, gemäß der Formel: $4\,PbS_2O_3 = PbS + 4\,S + 3\,PbSO_4$ (Chem. Zentralbl. **84.** I, 1754). — Über Tonung von Auskopierpapieren vgl. Photogr. and Fokus **1914.** 337 und Phot. Ind. **1914.** 811. — Rot- und blauviollette Töne auf Albuminpapieren können durch Salzsäurezusatz zum Goldbade reguliert werden (Wien. Mitt. **19.** 470). — Über entwicklungsfähiges Celloidinpapier vgl. Phot. Ind. **1914.** 998. — Die Bedeutung des Vorwässerns beim Celloidinprozesse beschrieb F. Formstecher (Phot. Rundsch. **51.** 311).

d) Schwefeltonung. Gebr. Lumière und A. Seyewetz berichteten über eine Schwefeltonung mittelst kolloidalem Schwefel in der Kälte (Wien. Mitt. **19.** 27). — Byk behandelte das mit Natriumsulfid

getränkte Bild mit Oxydationsmitteln wie Persulfat und erzielte dadurch eine kräftige Einwirkung des Schwefels in statu nascendi (D.R.P. 252337). — Nach einem Verfahren der Chem. Fabr. auf Akt. (vorm. E. Schering) Berlin kann man beim Tonen von Silberbildern mit einer Auflösung von Tellur in Schwefelalkalien Färbungen erhalten, die denen goldgetonter Celloidinbilder nahestehen (D.R.P. Kl. 57^b 271041). — Analog arbeitete R. Namias mit Lösungen, die durch Behandeln von Selenpulver mit Schwefelnatrium erhalten waren, und in denen die Existenz von Schwefelselennatrium angenommen wurde (Il Progresso Fotogr. **1914**. 195; Phot. Wochenbl. **40**. 367). — Derselbe Forscher beschrieb eine warme Schwefeltonung mittelst ammoniakalischer Jodsilber-Fixiernatronlösung (Il Progresso Fotogr. **1914**. 195; Phot. Wochenbl. **40**. 370) und studierte näher die Schwefelkobalttonung (Phot. Chron. **1914**. 230; Phot. Rundsch. **51**. 61). — C. Frenske erhielt ein Patent auf eine Tonung mittelst Schwefelnatrium- und Fixiersalzlösung in einer Operation (Phot. Wochenbl. **40**. 175). — H. Baker beschrieb den Einfluß von Empfindlichkeit, Belichtung, Entwickeln und Fixieren der Positivschichten auf die Farbvarianten bei Sulfidtonung (Brit. Journ. of Phot. **1914**. 102; Phot. Ind. **1914**. 322). — Über heiße und kalte Schwefeltonung mit zuckerhaltigen Lösungen von Alaun und Natriumthiosulfat wurde im Brit. Journ. **1914**. 20 und Phot. Wochenbl. **40**. 43 berichtet. — Bei getrennter Schwefeltonung wurde die Art des Bleichens verschieden ausgeführt. So empfahl D. Ireland Permanganat als Oxydationsmittel im Bleichbade (Phot. Rundsch. **51**. 172), während von anderer Seite rotes Blutlaugensalz vorgezogen wurde (Wien. Mitt. **19**. 548). — Der Zusatz von Natriumphosphat im Bleichbade soll nach T. H. Greenall den Farbton des Bildes günstig beeinflussen (Harr. Phot. Journ. **1914**. 28; Phot. Wochenbl. **40**. 168). — Eine Zusammenfassung der bekannten Methoden der Schwefeltonung gab O. Kühn (Wien. Mitt. **19**. 425).

e) Tonungen mit Hilfe komplexer Salze. Die Eignung der verschiedenen chemischen Tonungsverfahren für Bromsilberkopien verschiedener Dichte besprach H. Felton (Phot. Rundsch. **51**. 39). — Eine neue Modifikation des indirekten Blautonungsverfahren auf bekannter Grundlage erwähnt O. Pfenninger (Eders Jahrb. **27**. 186; Phot. Rundschau **51**. 27). — R. Namias führte Blau- und Grüntonungen mit bichromathaltigen Lösungen von Eisen- und Vanadiumsalzen aus (Phot. Corr. **50**. 284). — A. I. Jarman beschrieb die Umfärbung von Eisenblaudrucken (Phot. Rundsch. **51**. 300). — Die Schwarztonung von Eisenblaubildern durch Überführung in Silberbilder wurde ausgeführt in Rev. Photgr. **1914**. 905 und Phot. Wochenbl. **40**. 380). — Über weitere Versuche im Silber-Eisenprozeß auf gelatinierten Platten für Diapositive berichtete A. I. Jarman (The Camera **1914**. 398; Phot. Wochenbl. **40**. 325). — Mehrere Grüntonungen mit Vanadium- und Eisensalzen auf bekannter Grundlage wurden von R. Herget angegeben (Phot. Wochenbl. **40**. 310). — Kobalttonungen mit Kobaltferrocyanid wurden von R. Namias ausgeführt (Phot. Wochenbl. **40**. 115; Phot. Rundsch. **51**. 61).

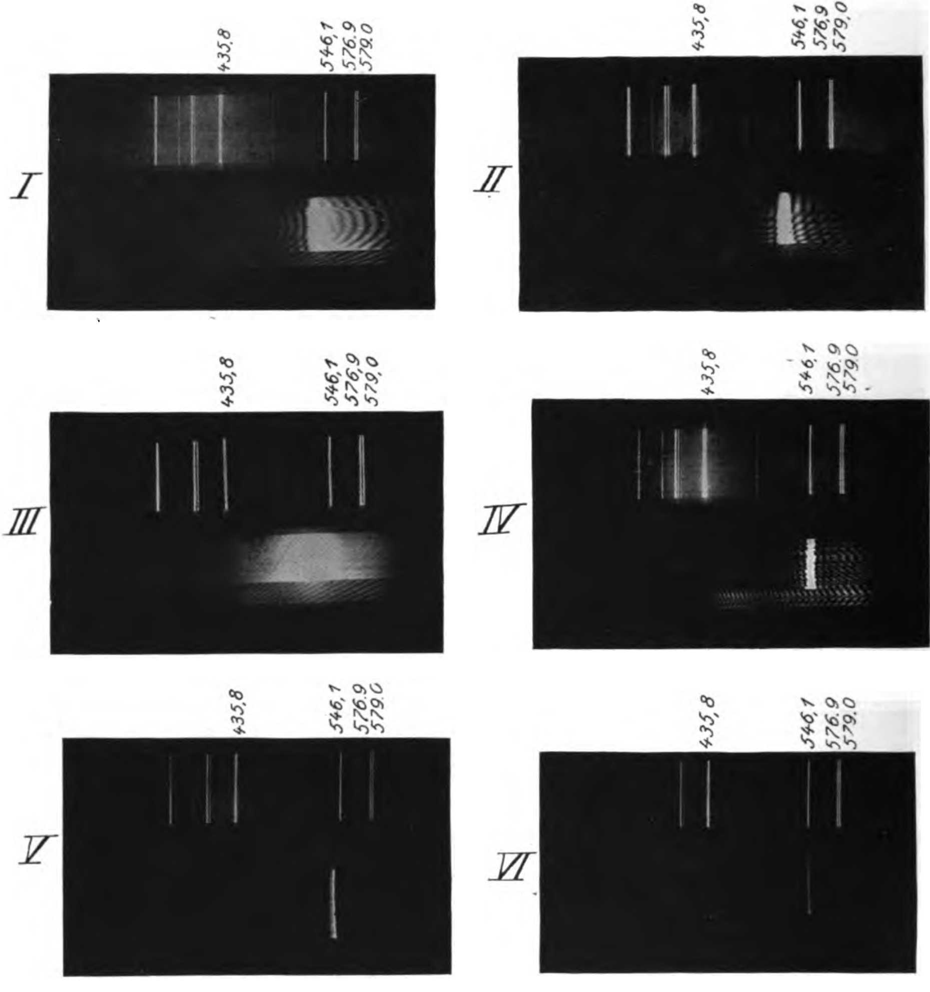
f) Verschiedenes. Fr. Wentzel machte technisch bemerkenswerte Mitteilungen über das Papier als Schichtträger photographischer

Entwicklungsemulsionen (Phot. Ind. **1914.** Heft 24ff.). — A. Schwarz und W. Riebensahm ließen sich Quarz als Schichtträger für zu kopierende photographische Bilder schützen. Die große Durchlässigkeit des Quarzes für aktinische Strahlen soll die Kopierdauer herabdrücken (D.R.P. 279232). — A. M. Sandig färbt den Grund von Photographien dadurch, daß er die Emulsionsschicht mit einer alkalischen, mit Hydrosulfit versetzten Lösung eines durch Oxydationsmittel entwickelbaren Farbstoffes tränkt (D.R.P. Kl. 57^b 268302). — Bei der von E. S. Maples empfohlenen Röteltonung von Silberkopien mit Hydrochinon wird wohl eine durch Silber beschleunigte Oxydation des Hydrochinons zu Chinon vorliegen (Amateur Photographer **1914.** 225; Phot. Rundsch. **51.** 140: Phot. Ind. **1914.** 322). — R. Namias gründete verschiedene Tonungen von Diapositiven auf Bleichung und nachfolgende Entwicklung (Phot. Corr. **51.** 288; Phot. Rundsch. **51.** 301). — Vgl. hierzu auch Wien. Mitt. **19.** 549 und die Angaben über eine neue Permanganat-Bleichlösung von B. Smith (Brit. Journ. **1914.** 492; Phot. Ind. **1914.** 810). — Von rein praktischem Interesse sind die Arbeiten von K. H. Broum über Photoxylographie (Phot. Corr. **51.** 386) und P. Hanneke über Herstellung von Projektionsdiapositiven (Phot. Rundsch. **51.** 273).

17. Wirkungen fremder Energiearten auf Bromsilbergelatine.

J. M. Eder stellte fest, daß die Einwirkung der Reichenbachschen Odstrahlung eines Bergkristalles mit Hilfe moderner hochempfindlicher Trockenplatten nicht nachweisbar ist (Phot. Corr. **51.** 397). — Nach W. Michl beruht die Wirkung der α-Teilchen auf die photographische Platte auf dem Eindringen in die Schicht, nicht auf Reflexion. Nur ein Teil der Bromsilberkörner, die in der Bahn eines α-Teilchens liegen, werden durch dieses beeinflußt (Kais. Akad. d. Wiss., Sitzungs-Ber. **121.** Abt 2^a 1431). — Daß auch unbelichtete Radiumpräparate auf die photographische Platte wirken, bewies Schwerdtner dadurch, daß ein im dunkelen Bergwerk frisch losgeschlagenes Stück Pechblende dieselben Wirkungen zeigte wie belichtete Radiumpräparate (Chem. Ztg. **1912.** 649). — Durch Phosphorwasserstoff verunreinigtes Acetylengas wirkt nach R. Ed. Liesegang auf Halogensilbergelatine verschleiernd (Phot. Ind. **1914.** 43). — Die von Jorrissen entdeckte Wirkung des Phosphorlichtes durch undurchsichtiges Papier hindurch auf Halogensilbergelatine soll auf der rein chemischen Wirkung eines durch das Papier diffundierenden Oxydationsproduktes, wie Wasserstoffsuperoxyd, beruhen (Chem. Ztg. **1912.** Repert. 547). — Als Luminographie beschrieben J. Peter und L. Vanino ein Kopierverfahren, bei dem mit Leuchtfarben bestrichene Kartonblätter die Stelle der Lichtquelle vertraten (Phot. Corr. **50.** 21). — H. Palme stellte auf elektrophotographischem Wege Abdrucke von Metallreliefs auf Trockenplatten her (Elektrotechnik u. Maschinenbau. Wien **1914.** 598). — Über die photographische Prüfung von Radiumpräparaten vgl. Phot. Ind. **1914.** 574.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. Dr. K. Schaum in Gießen.



Erklärungen zu Tafel I u. II.

Das obere Bild in I—VIII und in XI und XII ist das zum Vergleich aufgenommene Spektrum des Quecksilberbogens. I—VI und X—XII sind mit einem Gitterspektrographen, VII und VIII mit einem Prismenspektrographen aufgenommen.

I. Spektral zerlegtes Bild des Lichtes der grünen Quecksilberlinie (λ = 546,1 $\mu\mu$) auf einer Lehmannplatte (ausgeblichen).

II. Wie I, unausgeblichen.

III. Wie II, von der Schichtseite beobachtet.

IV. Wie I, auf einer Schicht von 0,02 mm Dicke (ausgeblichen).

V. Wie I, auf einer Schicht von 0,07 mm Dicke (ausgeblichen).

VI. Wie II, auf einer dicken Schicht.

VII. Spektral zerlegtes Bild des Lichtes der gelben Quecksilberdoppellinie (λ = 576,9 $\mu\mu$ und 579,0 $\mu\mu$).

VIII. Spektral zerlegtes Bild des Lichtes der grünen und gelben Quecksilberlinie und der Natriumlinie (λ = 546,1 $\mu\mu$, 576,9 $\mu\mu$, 579,0 $\mu\mu$ und 589,3 $\mu\mu$).

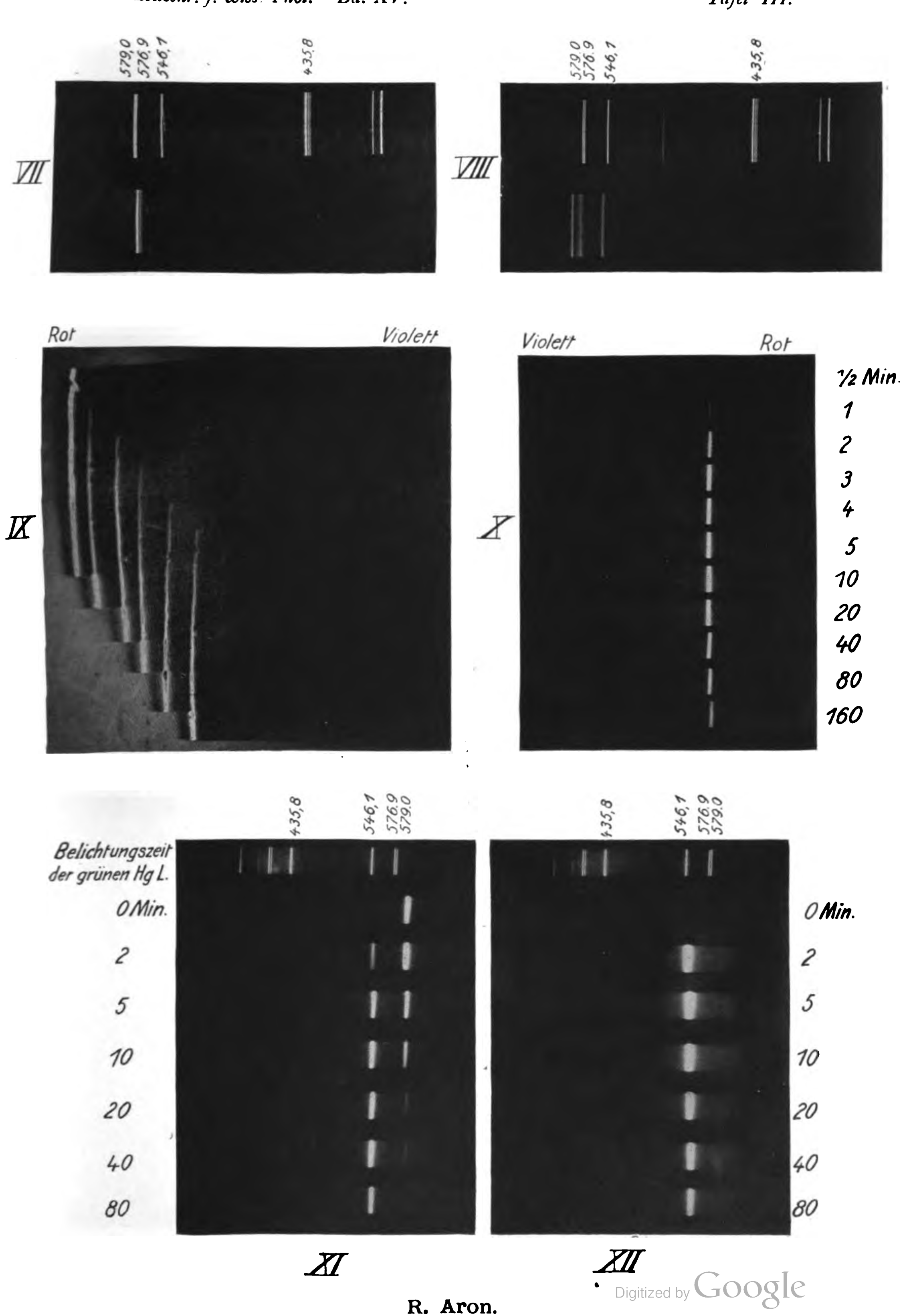
IX. Bild von sechs teilweise superponierten Spektren im Natriumlichte.

X. Wie II, auf einer dicken Schicht bei verschiedenen Belichtungszeiten: $^1/_2$, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 80 u. 160 Min.

XI. Spektral zerlegte Bilder des Lichtes der Natriumlinie und der grünen Quecksilberlinie (λ = 589,3 $\mu\mu$ und 546,1 $\mu\mu$) superponiert bei konstanter Belichtungszeit der Natriumlinie von 30 Min. und Belichtungszeiten der grünen Linie von 0, 2, 5, 10, 20, 40 und 80 Min.

XII. Spektral zerlegte Bilder des auf derselben Schicht wie XI mit 0, 2, 5, 10, 20, 40 und 80 Min. Belichtungszeit allein aufgenommenen Lichtes der grünen Quecksilberlinie (λ = 546,1 $\mu\mu$).

R. Aron.


579,0
576,9
546,1
435,8
VII
VIII
Rot
Violett
IX
X
½ Min.
1
2
3
4
5
10
20
40
80
160
Belichtungszeit der grünen Hg L.
0 Min.
2
5
10
20
40
80
XI
XII

R. Aron.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 4.

Über die Farbenwiedergabe mit der Lippmannschen Methode.

Von

Reinhold Aron.

(Schluß.)

Die Tatsache, daß die Minima bei ausgeblichenen Aufnahmen immer, bei unausgeblichenen in der Regel nur bei der Betrachtung von der Glasseite auftreten, also in den Fällen, in denen der Schwächungskoeffizient r nicht viel von 1 verschieden ist (s. S. 16), legt die Erklärung nahe, daß sie die Folge einer beträchtlichen Mitwirkung der tiefer liegenden Elementarspiegel sind. Diese drückt sich nämlich mathematisch, wenn m die Anzahl der Elementarspiegel ist und die Amplitude der am ersten Elementarspiegel reflektierten Welle gleich 1 gesetzt wird, in dem Amplitudenwerte r^m der am letzten[17]) Elementarspiegel reflektierten Welle aus. Ist r nun nahezu gleich 1, so kann selbst bei einer großen Anzahl m der Elementarspiegel der Wert von r^m noch einen beträchtlichen Bruchteil von 1 repräsentieren. Die Reflexion am letzten Elementarspiegel darf dann neben der am ersten nicht mehr vernachlässigt werden, was bei den bisherigen theoretischen Betrachtungen meist geschehen ist.

Anstatt der Amplitude der am ersten Elementarspiegel reflektierten Welle soll die Amplitude der in die Aufnahme einfallenden Welle als Einheit gewählt werden. In diesem Maßstabe bezeichne ϱ die Amplitude der vom ersten Elementarspiegel reflektierten Welle, deren Phase als 0 Phase gewählt werde.

Bei Berücksichtigung der Reflexion am letzten Elementarspiegel ist dann für eine bestimmte Wellenlänge λ' des Spektralbildes die von der Aufnahme reflektierte Gesamtwelle durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$R \cdot e^{iA} = \varrho \frac{1 - r^m e^{im\alpha}}{1 - r \cdot e^{i\alpha}}$$ [18]).

Hierin bedeutet R die Amplitude, A die Phasendifferenz der Gesamtwelle gegen die vom ersten Elementarspiegel reflektierte Welle und α die Phasendifferenz zweier von aufeinanderfolgenden Elementarspiegeln reflektierten Wellen, d. h. es ist, wenn λ die Wellenlänge des Hauptmaximums ist

$$\alpha = 2\pi \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda'}.$$

Hieraus ergibt sich für die Intensität der Wellenlänge λ' im Spektralbilde der Ausdruck

a) $$J = R^2 = \varrho^2 \cdot \frac{1 - 2r^m \cdot \cos m\alpha + r^{2m}}{1 - 2r\cos\alpha + r^2}.$$

Der Zähler des Ausdrucks a) liefert Minima für die Werte

$$m\alpha = 2k\pi \qquad k = 1, 2, 3, \ldots\ldots$$

b) Maxima für die Werte

$$m\alpha = (2k + 1)\pi \qquad k = 1, 2, 3, \ldots\ldots$$

Die Werte von α für die verschiedenen Maxima und Minima nehmen folglich mit wachsender Anzahl der Elementarspiegel ab, d. h. die Maxima und Minima rücken mit zunehmender Dicke mehr zusammen, in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Das Hauptmaximum wird im wesentlichen durch den Nenner für $\alpha_1 = 0$ bestimmt, während der Nenner auf die anderen Maxima und Minima nur einen außer acht zu lassenden Einfluß ausübt.

Ist λ' für ein Minimum bezw. Maximum von der Ordnungszahl k bekannt, so folgt die Anzahl der Elementarspiegel aus der Gleichung

$$m = k \cdot \frac{\lambda'}{\lambda - \lambda'} \text{ für alle Minima}$$

c) und

$$m = \frac{2k + 1}{2} \cdot \frac{\lambda'}{\lambda - \lambda'} \text{ für alle Maxima.}$$

Die Werte von m, die sich für die verschiedenen Aufnahmen beim Einsetzen der Wellenlängen der Maxima und Minima in diese Gleichungen ergeben, gehen aus der folgenden Tabelle I hervor.

Tabelle I.

Aufnahme Kurve 2 (Bild V)

beim Einsetzen der Wellenlänge des	Anzahl der Elementarspiegel	
ersten Minimums $\lambda' = 529{,}7\ \mu\mu$	$m = 312$	Wellenlänge des ersten Maximums $\lambda = 531{,}4\ \mu\mu$
zweiten Maximums $\lambda' = 529{,}0$ „	311	
zweiten Minimums $\lambda' = 528{,}0$ „	331	
dritten Maximums $\lambda' = 527{,}4$ „	330	
	Mittel $m = 321$	

Aufnahme Kurve 3

beim Einsetzen der Wellenlänge des	Anzahl der Elementarspiegel	
ersten Minimums $\lambda' = 532{,}8\ \mu\mu$	$m = 120$	Wellenlänge des ersten Maximums $\lambda = 537{,}2\ \mu\mu$
zweiten Maximums $\lambda' = 531{,}0$ „	128	
zweiten Minimums $\lambda' = 528{,}6$ „	123	
dritten Maximums $\lambda' = 526{,}8$ „	127	
	Mittel $m = 125$	

Aufnahme Kurve 4 (Lehmannplatte)

beim Einsetzen der Wellenlänge des	Anzahl der Elementarspiegel	
ersten Minimums $\lambda' = 528{,}2\ \mu\mu$	$m = 64$	Wellenlänge des ersten Maximums $\lambda = 520{,}0\ \mu\mu$
zweiten Maximums $\lambda' = 532{,}0$ „	67	
zweiten Minimums $\lambda' = 535{,}9$ „	67	
dritten Maximums $\lambda' = 540{,}0$ „	68	
	Mittel $m = 67$	

Der Wert des Schwächungskoeffizienten r ergibt sich zufolge a) z. B. aus dem Intensitätverhältnis des Maximums bei $\alpha = 0$ und der Minima oder auch aus dem Intensitätsverhältnis der durch b) definierten Maxima, in beiden Fällen unabhängig von der Anzahl der Elementarspiegel, da r^m herausfällt. Die Intensitätsverhältnisse an diesen Stellen sind also die gleichen wie im Falle $r^m = 0$. Aus der Intensität i' des ersten Minimums bei $m\alpha' = 2\pi$ und der Intensität J_1 des Hauptmaximums bei $\alpha_1 = 0$ ergibt sich z. B.

$$\frac{i'}{J_1} = \frac{(1 - r)^2}{1 - 2r\cos\alpha' + r^2},$$

woraus für r der Ausdruck

$$r = 1 + c - \sqrt{2c + c^2}$$

folgt, worin

$$c = \frac{2i'}{J_1 - i'}\sin^2\frac{\alpha'}{2}$$

ist.

Mit Rücksicht auf den kleinen Wert von c darf man

d) $$r = 1 - \sqrt{2c} = 1 - 2\sqrt{\frac{i'}{J_1 - i'}}\sin\frac{\alpha'}{2} \text{ setzen.}$$



Die Ableitung des Wertes von r aus dem Intensitätsverhältnis $\frac{J_1}{J_2}$ des Hauptmaximums bei $\alpha_1 = 0$ und des Maximums bei $m\,\alpha_2 = 3\pi$ oder aus dem Intensitätsverhältnis $\frac{i'}{J_2}$ des Minimums bei $m\,\alpha' = 2\pi$ und des Maximums bei $m\,\alpha_2 = 3\pi$ kann nur durch Annäherung erfolgen, da hier r^m in die Gleichung eingeht.

Im ersten Falle erhält man für r^m den Ausdruck

e)
$$r^m = \frac{c - (1 - r)}{c + (1 - r)},$$

worin

$$c = \sqrt{\frac{J_2}{J_1}\left((1 - r)^2 + 4r\sin^2\frac{\alpha_2}{2}\right)}$$

zu setzen ist.

Im zweiten Falle erhält man

f)
$$r^m = \frac{c - 1}{c + 1},$$

worin

$$c = \sqrt{\frac{J_2}{i'}\,\frac{(1 - r)^2 + 4r\sin^2\frac{\alpha_2}{2}}{(1 - r)^2 + 4r\sin^2\frac{\alpha'}{2}}}$$

zu setzen ist.

In e) ist als vorläufiger Wert für r der aus d) sich ergebende einzusetzen. In f) darf man bei einer nicht zu großen Anzahl von Elementarspiegeln, also relativ großen Werten von α_2 und α' das immer sehr kleine $(1 - r)^2$ vernachlässigen und für c schreiben

f')
$$c = \sqrt{\frac{J_2}{i'}\,\frac{\sin\frac{\alpha_2}{2}}{\sin\frac{\alpha'}{2}}}.$$

Sonst setzt man auch hier den aus d) oder den aus f') erhaltenen Wert für r als vorläufigen Wert in die Gleichung ein.

Ergeben die Gleichungen e) und f) einen anderen Wert für r als den eingesetzten, stimmen also die aus $\frac{i'}{J_1}$, $\frac{J_2}{J_1}$ und $\frac{J_2}{i'}$ sich ergebenden Werte für r nicht untereinander überein, so muß man den eingesetzten Wert von r solange ändern, bis er sich mit dem aus den Gleichungen e) und f) erhaltenen deckt. Man sieht sofort, in welcher Richtung man r zu ändern hat, um dies zu erreichen. Im allgemeinen wird man in f) mit der Annäherung $(1 - r)^2 = 0$ auskommen.

Der Berechnung der im folgenden angegebenen Werte von r sind nicht die beobachteten Wellenlängen der Maxima und Minima, sondern die dem berechneten mittleren Werte von m entsprechenden Wellenlängen zugrunde gelegt, die sich ein wenig von den beobachteten unterscheiden.

Wie man aus der Tabelle II sieht, weichen die aus den verschiedenen Gleichungen berechneten Werte von r ziemlich erheblich voneinander ab,

Tabelle II.

1. Ausgeblichene Aufnahme: Kurve 2.
Anzahl der Elementarspiegel $m = 321$
$J_1 = 0{,}259 \quad i' = 0{,}037 \quad J_2 = 0{,}070$

Wert von r	berechnet aus
0,9920	d) J_1 und i'
0,9825	e) J_1 und J_2
0,9967	f) J_2 und i'

2. Unausgeblichene Aufnahme: Kurve 3.
Anzahl der Elementarspiegel $m = 125$
$J_1 = 0{,}141 \quad i' = 0{,}005 \quad J_2 = 0{,}011$

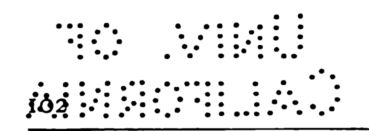
Wert von r	berechnet aus
0,9904	d) J_1 und i'
0,9832	e) J_1 und J_2
0,9923	f) J_2 und i'

3. Unausgeblichene Aufnahme auf einer Lehmannplatte: Kurve 4.
Anzahl der Elementarspiegel $m = 67$
$J_1 = 0{,}0350 \quad i' = 0{,}0032 \quad J_2 = 0{,}0039$

Wert von r	berechnet aus
0,9707 [19])	d) J_1 und i'
0,9565	e) J_1 und J_2
0,9789	f) J_2 und i'

und zwar haben die Abweichungen überall die gleiche Richtung. Der aus e) berechnete Wert für r ist am kleinsten, der aus f) berechnete Wert größer als der aus d) berechnete.

Wie sich der aus e) berechnete Wert für r mit J_1 und J_2 ändert, ist nicht ohne weiteres zu übersehen. Dagegen erkennt man, daß der aus d) berechnete Wert für r mit $\frac{J_1}{i'}$, der aus f) bzw. f') berechnete mit $\frac{J_2}{i'}$ wächst. Ist also der aus f) (f') erhaltene Wert von r größer als der aus d) erhaltene, so bedeutet das eine Ab-



weichung der Erscheinung von der Theorie im Sinne eines zu großen Intensitätswertes des zweiten Maximums im Verhältnis zu dem des Hauptmaximums.

Am besten stimmen die Intensitätsverhältnisse bei der Kurve 3. Hier würden sich

$$\text{statt der Werte}\quad \begin{aligned} J_1 &= 0{,}141 \\ i' &= 0{,}005 \\ J_2 &= 0{,}011 \end{aligned} \quad \text{die Werte}\quad \begin{aligned} J_1 &= 0{,}141 \\ i' &= 0{,}005 \\ J_2 &= 0{,}008 \end{aligned}$$

die Gleichung d), e) und f) vollständig befriedigen, wobei (natürlich willkürlich) die Werte von J_1 und i' beibehalten und der von J_2 ihnen angepaßt ist.

Bei den Intensitätskurven 2 und 4 darf man nicht in der gleichen Weise verfahren, um Übereinstimmung zu erzielen. Hier ist das Verhältnis $\frac{J_1}{i'}$ zu klein, um in Verbindung mit dem aus c) berechneten Werte für m überhaupt ein zweites Maximum bei $m\,\alpha_2 = 3\pi$ zuzulassen. Man hat hier die Wahl, entweder i' und J_2 gleichzeitig unter Beibehaltung des Wertes von $\frac{J_2}{i'}$ solange zu verkleinern, bis der aus $\frac{J_1}{i'}$ berechnete Wert für r mit dem aus $\frac{J_2}{i'}$ berechneten übereinstimmt, oder aber J_1 unter Beibehaltung der Werte von i' und J_2 in demselben Verhältnisse zu vergrößern. Hier wurde der erste Weg eingeschlagen. Es ergaben sich für die Intentitätskurve 2

$$\text{statt der Werte}\quad \begin{aligned} J_1 &= 0{,}259 \\ i' &= 0{,}037 \\ J_2 &= 0{,}070 \end{aligned} \quad \text{die Werte}\quad \begin{aligned} J_1 &= 0{,}259 \\ i' &= 0{,}007 \\ J_2 &= 0{,}014 \end{aligned}$$

Für die Intensitätskurve 4

$$\text{statt der Werte}\quad \begin{aligned} J_1 &= 0{,}0350 \\ i' &= 0{,}0032 \\ J_2 &= 0{,}0039 \end{aligned} \quad \text{die Werte}\quad \begin{aligned} J_1 &= 0{,}0350 \\ i' &= 0{,}0017 \\ J_2 &= 0{,}0021 \end{aligned}$$

Bei der Kleinheit der Intensitäten, um die es sich hier handelt, mögen diese Abweichungen, zumal in Kurve 4, durch Messungsfehler etwas verfälscht sein. Die Übereinstimmung in der Richtung der Abweichungen in allen drei Kurven beweist aber das Vorhandensein einer gemeinsamen sie bedingenden Ursache. Man muß daraus schließen, daß sich die experimentellen Bedingungen nicht vollständig mit den theoretischen Voraussetzungen decken. Hierauf weist auch schon die einseitig kräftigere Ausbildung der Nebenmaxima hin.

Hier kommt zunächst die Annahme der Konstanz von r in Frage, die nicht erfüllt zu sein braucht. Es ist vielmehr wahrschein-

lich, daß sich der Wert von r mit der Tiefe ändert, da die Wirkung des Entwicklers in der Tiefe vermutlich keinem einfachen Gesetze gehorcht. Auch die Voraussetzung einer symmetrischen Form der Elementarspiegel bei spektral symmetrischer Lichtwirkung braucht nicht erfüllt zu sein.

Ohne diese beiden Voraussetzungen ist allerdings die mathematische Betrachtung kaum durchführbar. Man erkennt aber auch ohne exakte mathematische Betrachtung, daß eine unsymmetrische Form der Elementarspiegel eine unsymmetrische Form des Spektralbildes zur Folge haben kann.

Nehmen wir einmal an, daß eine Spektrallinie von merklicher Breite photographiert wird, deren Intensität nach Blau zu stärker abfällt als nach Rot. Wie würden die Elementarspiegel aussehen, die eine solche Linie erzeugen würde?

Die Breite der Linie an sich würde bedingen, daß die Elementarspiegel mit wachsender Entfernung von der Schichtoberfläche breiter werden. Der stärkere Abfall der Intensität nach Blau zu würde einen stärkeren Dichteabfall des Silberniederschlages innerhalb der einzelnen Elementarspiegel nach der Schichtoberfläche hin bedingen. Ein stärkerer Intensitätsabfall der Spektrallinie nach Rot zu würde einen stärkeren Dichteabfall des Silberniederschlages nach der Glasseite hin zur Folge haben.

Im ersteren Falle stimmt die Richtung von der Seite stärkeren nach der Seite allmählicheren Dichteabfalls des Silberniederschlages innerhalb der einzelnen Elementarspiegel überein mit der Richtung zunehmender Breite der Elementarspiegel; im zweiten Falle sind beide Richtungen entgegengesetzt.

Umgekehrt würden Elementarspiegel von dieser Gestalt die entsprechenden unsymmetrischen Spektralbilder erzeugen.

Es fragt sich nun, wie aus den Elementarspiegeln die normalerweise durch die zur Abbildung gelangte grüne Quecksilberlinie erzeugt werden, solche entstehen können, die den beschriebenen ähnlich verlaufen. Die Breite der grünen Quecksilberlinie ist so gering, daß sie keine merkliche Zunahme der Breite der Elementarspiegel mit wachsender Entfernung von der Schichtoberfläche zur Folge haben kann. Es könnte aber eine Zunahme der Breite der Elementarspiegel nach der Schichtoberfläche hin durch das einseitige Eindringen des Entwicklers bedingt werden. Durch dieselbe Ursache könnten auch Unsymmetrien im Aufbau der einzelnen Elementarspiegel hervorgerufen werden, indem je nach der Art des verwendeten Entwicklers der Schwerpunkt der photographischen Wirkung von



der Bauchebene nach der einen oder anderen Seite hin verschoben wird. Das Zusammenwirken dieser beiden Umstände würde die Entstehung von Elementarspiegeln der oben beschriebenen Form, also ein unsymmetrisches Spektralbild bedingen.

Eine andere mögliche Erklärung wäre die, daß durch eine oberflächlich stärkere Gerbung der Gelatine durch das Pyrogallol verschiedene Abstände der Elementarspiegel an der Oberfläche und in der Tiefe erzeugt werden. Auch dadurch könnte ein unsymmetrisches Spektralbild zustande kommen.

Es ist ohne weiteres klar, daß Vorgänge bei der Entwicklung, die das Spektralbild unsymmetrisch machen, auch die Intensitätsverhältnisse der Maxima und Minima verschieben müssen, also auch die bei diesen gefundenen Abweichungen von der Theorie so erklärt werden könnten.

Daß es sich um Entwicklerwirkungen und nicht etwa um rein optische Erscheinungen handelt, dafür spricht das verschiedene Verhalten der selbsthergestellten und der Lehmannschen Platten (s. S. 21), die verschieden entwickelt wurden, nämlich die ersten mit reiner Pyrogallollösung, die letzteren nach Lehmanns Vorschrift mit Zusatz von Ammoniak und Bromkali.

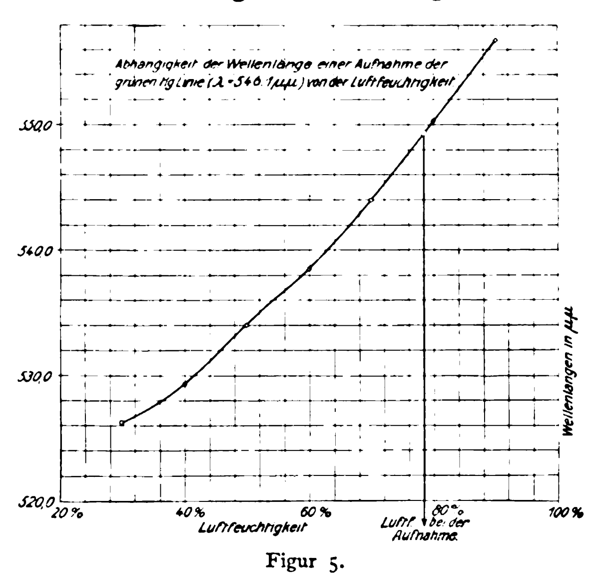
Sich genauere Vorstellungen über die Vorgänge bei der Entwicklung zu bilden, wäre verfrüht, solange keine diesbezüglichen Experimente vorliegen.

2. Wellenlänge des Bildes einer homogenen Farbe.

Unter der Wellenlänge des Bildes einer homogenen Farbe schlechtweg ist die Wellenlänge größter Intensität im Spektralbilde der Aufnahme, also in dem unter 1 beschriebenen Falle die Wellenlänge des Hauptmaximums zu verstehen.

Bevor man an eine Vergleichung der wiedergegebenen mit der aufgenommenen Wellenlänge herangeht, muß man den Einfluß der Luftfeuchtigkeit ausschalten. Zu diesem Zwecke wurde ein geschlossener, vorn mit einer Glasschiebetür versehener Holzschrank benutzt, innerhalb dessen die Luftfeuchtigkeit durch Einblasen von trockener oder feuchter Luft reguliert und an einem Lambrecht-Hygrometer durch die Glastür hindurch abgelesen werden konnte. Unmittelbar vor der Beobachtung wurde in diesen die mit Benzol gefüllte Kuvette hineingestellt und die Aufnahme darüber an einer verschiebbaren Klammer befestigt. Dann wurde die Tür geschlossen und der Luftfeuchtigkeitsgrad in den Schrank hergestellt, bei dem

die Aufnahme gemacht worden war. War dieser erreicht, so wurde die Aufnahme durch eine geeignete Vorrichtung von außen in die Kuvette eingetaucht. Dann wurde die Kuvette mit der Aufnahme aus dem Schrank herausgenommen. Im Benzol ändert sich der Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine nur sehr langsam, so daß man die Kuvette herausnehmen und die Aufnahme beobachten kann, ohne daß dabei eine Verschiebung der Wellenlänge eintritt.



Figur 5.

Figur 5 zeigt die auf diese Weise gemessene Abhängigkeit der Wellenlänge des Bildes von der Luftfeuchtigkeit zwischen 30 und 90 % Feuchtigkeit. Die Änderung der Wellenlänge in diesem Intervalle beträgt ca. 6 %, eine Verschiebung, die schon eine sichtbare Änderung der Farbennuance zur Folge haben muß. Da derartige Änderungen der Luftfeuchtigkeit vorkommen, z. B. im Winter beim Übergang von geheitzten Räumen ins Freie, so ist dieser Eigenschaft der Lippmannphotographie im Falle irgendeiner Art von praktischer Anwendung Rechnung zu tragen. Die Verwendung von nicht hygroskopischen Substanzen als Bindemittel bietet wenig Aussicht auf Erfolg, da die Entwicklung durch diese sehr erschwert wird.

Die folgende Tabelle III enthält die Wellenlängen der auf einer Anzahl dicker Schichten hergestellten Bilder der Natriumlinie und der grünen Quecksilberlinie, bei der gleichen Luftfeuchtigkeit aufgenommen und beobachtet.

Die Abweichung des Mittels von der aufgenommenen Wellenlänge

ist sehr gering. Die durchschnittliche Abweichung der Wellenlängen der einzelnen Bilder von der aufgenommenen beträgt noch nicht 1 $^0/_0$.

Tabelle III.

Wellenlänge des Bildes der Na-L. ($\lambda = 589,3\,\mu\mu$) in $\mu\mu$	Abweichung von d. aufgenommenen Wellenlänge in $\mu\mu$	Wellenlänge des Bildes der gr. Hg-L. ($\lambda = 546,1\,\mu\mu$) in $\mu\mu$	Abweichung von d. aufgenommenen Wellenlänge in $\mu\mu$
—[20]	—	549,3	3,2
—	—	538,8	7,3
—	—	543,7	2,4
—	—	543,7	2,4
584,9	4,4	541,5	4,6
589,4	0,1	545,1	1,0
589,7	0,4	547,1	1,0
603,2	13,9	558,3	12,2
580,5	8,8	537,7	8,4
Mittel 589,5	5,5	545,0	4,7

Es wäre denkbar, daß die Änderung der Belichtungs- und Entwicklungszeit, ferner die Superposition einer zweiten Periode Einfluß auf die Wellenlänge haben, denn durch alle diese Ursachen kann der Brechungsindex der Aufnahme beeinflußt werden. Deshalb wurden in dieser Richtung Versuche angestellt.

Tabelle IV enthält die Wellenlängen der Bilder der grünen Quecksilberlinie bei verschiedenen Belichtungszeiten. Die zweite Kolonne gibt die Wellenlängen derselben Aufnahme bei Superposition der Natriumlinie mit 30 und 60 Minuten Belichtungsdauer an.

Tabelle IV.

Wellenlänge des Bildes der grünen Hg-Linie in $\mu\mu$		
Belichtungszeit		bei Superposition der Na-Linie mit 30 Minuten Belichtungsdauer
2 Min.	544,6	544,1
5 Min.	547,4	547,1
10 Min.	545,7	543,7
20 Min.	547,1	546,8
40 Min.	545,9	543,5
		bei Superposition der Na-Linie mit 60 Minuten Belichtungsdauer
2 Min.	546,2	547,3
5 Min.	545,9	548,1
10 Min.	546,8	546,2
20 Min.	547,9	546,7
40 Min.	546,8	547,3

Die Abweichungen der Wellenlängen bei verschiedenen Belichtungszeiten haben offenbar keine bestimmte Tendenz. Sie sind von

derselben Größenordnung wie diejenigen, die innerhalb ein und desselben in seiner ganzen Ausdehnung in gleicher Weise belichteten und entwickelten Feldes vorkommen und die die Folgen unvermeidlicher Ungleichmäßigkeiten beim Entwicklungsprozeß sind. Ebenso verhält es sich mit den Abweichungen der Werte der zweiten von denen der ersten Kolonne.

Die Änderung der Belichtungszeit hat also offenbar innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluß auf die Wellenlänge des Bildes. Desgleichen die Superposition einer zweiten Periode.

Tabelle V enthält die Wellenlängen der Bilder der grünen Quecksilberlinie bei verschieden kombinierten Entwicklungs- und Belichtungszeiten.

Tabelle V.

Wellenlänge des Bildes der grünen Hg-Linie in $\mu\mu$.

Belichtungszeit	Entwicklungszeit				
	1/2 Min.	1 Min.	2 Min.	4 Min.	8 Min.
5 Min.	—	542,1	544,8	544,0	546,8
10 Min.	539,2	544,4	544,9	545,4	546,0
20 Min.	542,6	544,0	544,1	544,9	545,4
40 Min.	542,2	544,0	542,7	542,6	541,8
Mittel	541,3	543,6	544,1	544,2	545,0

Hier macht sich im Mittel ein schwaches Anwachsen der Wellenlänge mit zunehmender Entwicklungszeit bemerkbar.

Einen wie großen Einfluß das Fixieren auf die Wellenlänge des Bildes hat, zeigt die folgende Tabelle VI, die die Wellenlängen der grünen Quecksilberlinie bei verschiedener Behandlungsweise derselben Aufnahme angibt.

Tabelle VI.

Wellenlänge des Bildes der grünen Hg-Linie bei verschiedener Behandlungsweise derselben Aufnahme in $\mu\mu$

nur entwickelt	538,8
entwickelt und fixiert	503,4
entwickelt und ausgeblichen	540,2
entwickelt, fixiert und ausgeblichen	504,6

Die Verschiebung der Wellenlänge durch die Fixage erfolgt stets in der Richtung kleinerer Wellenlängen. In dem obigen Falle betrug sie etwa 7 % der Wellenlänge. Ausbleichen der Aufnahme mit $HgCl_2$ bewirkt in der Regel eine geringe Verschiebung des Bildes in der Richtung größerer Wellenlängen.

Daß die Änderung der optischen Länge durch Herauslösen des Bromsilbers allein die Ursache der starken Verschiebung der Wellenlänge beim Fixieren ist, ist unwahrscheinlich. Dazu ist der Unterschied der Brechungsindizes der unbelichteten Schicht und der benutzten Speisegelatine zu gering, wie man aus der folgenden Tabelle VII sieht.

Tabelle VII.

Brechungsindizes für mittleres weißes Licht, mittels der Interferenzmethode von Wernicke[21]) und der Dickenbestimmungsmethode von Wiener[22]) gemessen.[23])

	in trockner Luft	in feuchter Luft
Reine Speisegelatine	1,6101	1,5965
unbelichtete Schicht	1,6165	1,5989
belichtete, entwickelte und ausgeblichene Schicht[24])	1,6123	1,5981

Vielleicht ist die Verschiebung der Wellenlänge beim Fixieren der Aufnahme auf ein durch das Herauslösen des unbelichteten Bromsilbers verursachtes Zusammenfallen der Schicht zurückzuführen.

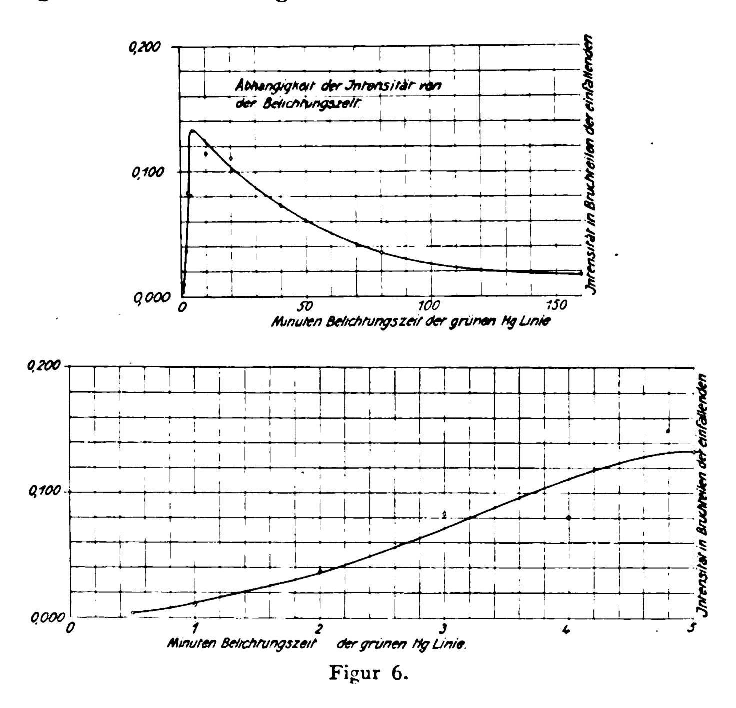
3. Intensität des Bildes einer homogenen Farbe.

Ebenso wie unter der Wellenlänge des Bildes einer homogenen Farbe die Wellenlänge größter Intensität im Spektralbilde der Aufnahme zu verstehen ist, ist unter der Intensität des Bildes einer homogenen Farbe die Intensität zu verstehen, mit der diese Wellenlänge von der Aufnahme reflektiert wird. Die Frage nach der Intensität des Bildes einer homogenen Farbe ist schon von Ives behandelt worden, der aber keine Zahlendaten angibt. Sie wurde in der vorliegenden Untersuchung auch mit der unter 1. skizzierten Anordnung geprüft, da es für die Untersuchung von Interesse war, zu wissen, unter welchen Bedingungen das beste Resultat erzielt wird.

Figur 6 zeigt die Abhängigkeit der Intensität von der Belichtungsdauer in dem Intervalle von $^1/_2$ bis 160 Minuten (Bild X der Taf. II). Um die Kurve in diesem ganzen Belichtungsgebiete zeichnen zu können, mußten zwei verschiedene Maßstäbe benutzt werden.

Das Maximum liegt hier bei 5 Minuten Belichtungsdauer. Von da ab fällt die Intensität langsam, aber beständig wieder ab. Bei ca. 30facher Überlichtung ist sie wieder auf den achten Teil ihres Maximalwertes gesunken. Im allgemeinen schwankte das Maximum zwischen 5 und 10 Minuten Belichtungsdauer.

Die folgende Tabelle VIII gibt die Intensität der Bilder der grünen Quecksilberlinie bei verschiedenen Kombinationen von Belichtungs- und Entwicklungsdauer an.



Figur 6.

Man erkennt, daß sich das Maximum mit zunehmender Entwicklungsdauer in der Richtung kürzerer Belichtungszeiten verschiebt. Bei der Entwicklungsdauer von $^1/_2$ Minute tritt innerhalb des Intervalles von 5—40 Minuten Belichtungszeit überhaupt kein Maximum mehr auf.

Tabelle VIII.

Intensität in Bruchteilen der einfallenden.

Belichtungszeit der grünen Hg-Linie	Entwicklungszeit				
	$^1/_2$ Min.	1 Min.	2 Min.	4 Min.	8 Min.
5 Min.	0	0,004	0,035	0,098	0,133
10 Min.	0,003	0,026	0,114	0,142	0,150
20 Min.	0,007	0,048	0,097	0,103	0,119
40 Min.	0,016	0,031	0,066	0,071	0,067

Die Intensität wächst bei 5, 10 und 20 Minuten Belichtungsdauer ständig bis zu 8 Minuten Entwicklungszeit. Trotzdem wurde eine Entwicklungszeit von 2 Minuten als normal gewählt, da bei

längerer Entwicklung vielfach die Homogenität des Bildes litt. Als normale Belichtungszeit wurde 10 Minuten gewählt.

Der größte Wert für die Intensität des Bildes, der bei mehreren hundert verschieden belichteten und entwickelten Aufnahmen überhaupt erzielt wurde, ist der des Hauptmaximums der Kurve 2,

$$J_1 = 0{,}259.$$

Im besten Falle reflektiert also die Aufnahme einer einzelnen Farbe ca. den vierten Teil des einfallenden Lichtss derselben Farbe. Im Durchschnitt war der reflektierte Bruchteil wesentlich kleiner, er betrug ca. 14 %.

Aus dem Werte $J_1 = 0{,}259$ kann mittels der Formel a) auf S. 23 bei Berücksichtigung der zugehörigen Werte von r und m der Wert von ϱ bestimmt werden. ϱ bedeutete den Bruchteil des einfallenden Lichts der vom ersten Elementarspiegel reflektiert wird. Die Rechnung ergibt angenähert

$$\varrho = 0{,}005.$$

Dieser Wert gibt eine Vorstellung von dem Reflexionsvermögen eines Elementarspiegels.

4. Aufnahme von zusammengesetztem Licht.

Theoretisch ist die Wiedergabe beliebig zusammengesetzten Lichts möglich. Dabei sind allerdings unendlich viele Elementarspiegel und unendlich geringe Lichtverluste bei den Reflexionen an den einzelnen Elementarspiegeln vorausgesetzt.

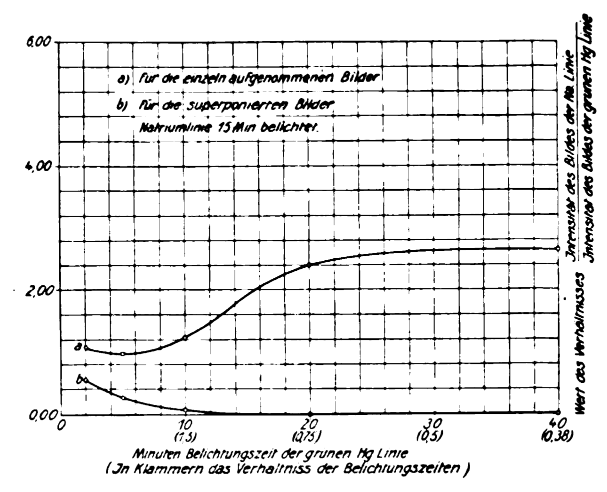
Daß die einzelnen Komponenten zusammengesetzter Farben im Bilde überhaupt wiederkehren, hat schon Lehmann[25]) gezeigt, der bis zu drei Perioden superponierte und im Bilde wieder analysierte. Ives[26]) gab mit dicken Schichten und langsamen Entwicklern bis zu vier superponierte Perioden getrennt wieder. Er erklärt mit Recht die Begrenzung der Schichtdicke als einen die Komplexität der im Bilde festzuhaltenden Farben begrenzenden Faktor. Leider erwähnt er nicht, woran bei den ihm zur Verfügung stehenden Schichtdicken die Wiedergabe noch mehr zusammengesetzter Farben scheiterte.

Sowohl Lehmann wie Ives stellten eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität der Komponenten im Bilde fest.

Bei der folgenden genaueren Untersuchung dieses Einflusses wurden als Lichtquellen das grüne Licht des Quecksilberbogens und die Natriumflamme benutzt.

Die Intensität der Lichtquellen wurde objektiv nicht verglichen, denn die Untersuchung galt nicht der photographischen Wirkung abgemessener Lichtmengen beider Farben, die von der Farbenempfindlichkeit der photographischen Schicht abhängt, sondern lediglich dem Einfluß der Superposition.

Es wurden zu diesem Zweck mehrere aneinander grenzende Felder derselben Schicht mit zunehmender Belichtungszeit gegen die grüne Quecksilberlinie exponiert und darauf alle Felder gleichmäßig gegen die Natriumlinie, aber so, daß noch ein Teil jedes Feldes frei blieb, der nur mit der grünen Linie belichtet war.

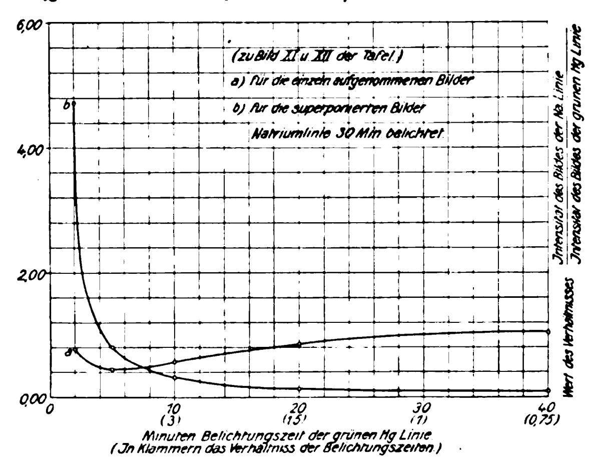


Figur 7.

Bild XI und XII der Taf. II zeigen die Spektralbilder der verschiedenen Felder dieser Aufnahme. Man sieht in Bild XI, wie die in allen Feldern gleichmäßig 30 Minuten lang belichtete Natriumlinie von der immer länger belichteten grünen Quecksilberlinie schließlich fast ganz unterdrückt wird, während der Vergleich mit Bild XII zeigt, daß in den Feldern, wo die grüne Linie nur kurze Zeit belichtet ist, diese von der hier energischer wirkenden Natriumlinie zurückgedrängt wird.

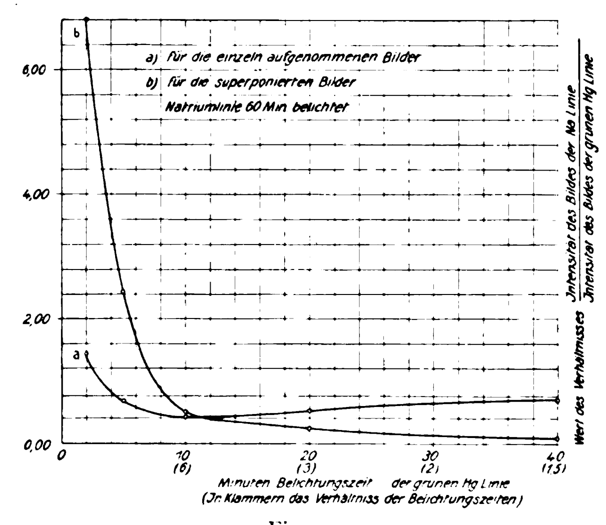
Eine bloße Verminderung der Intensität der Komponenten bei der Superposition brauchte noch nicht die Farbennuance zu ändern. Damit diese aber erhalten bleibt, muß man von einer exakten Farbenphotographie fordern, daß das Intensitätsverhältnis der Bilder der Komponenten bei der Superposition übereinstimmt mit dem Intensitätsverhältnis der Bilder der einzeln aufgenommenen Farben. Das ist hier nicht der Fall, wie man aus der Figur 8 sieht.

Kurve a) zeigt die Änderung des Intensitätsverhältnisses der Bilder der einzeln aufgenommenen Farben mit der Belichtungszeit der grünen Quecksilberlinie, Kurve b) die des Intensitätsverhältnisses



Figur 8.

der Bilder der superponierten Farben. Beide Kurven schneiden sich bei ca. 7 Minuten Belichtungsdauer der grünen Quecksilberlinie. Nur hier ist also die oben ausgesprochene Forderung erfüllt, wäh-

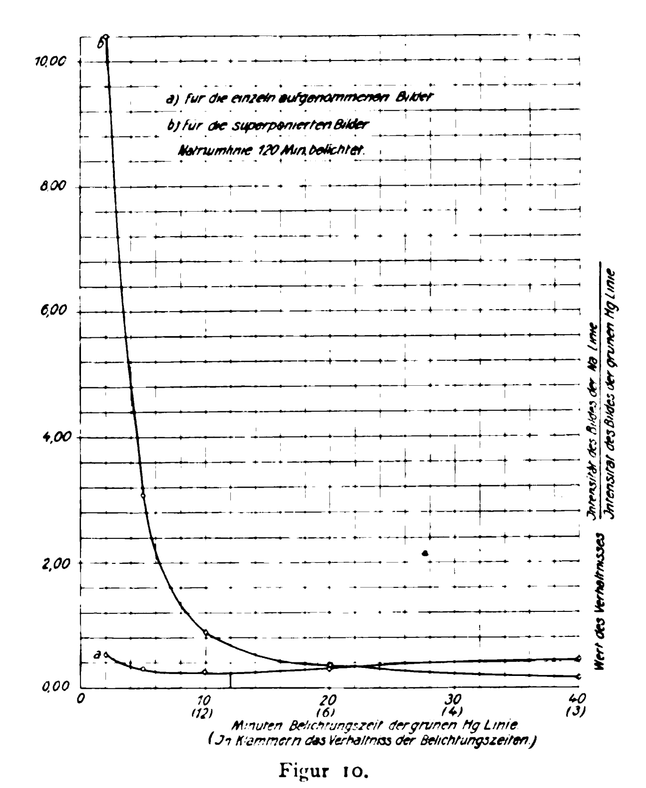


Figur 9.

rend in den Feldern kleinerer Belichtungszeiten die grüne Linie, in den Feldern größerer Belichtungszeiten die gelbe Linie zurückgedrängt ist.

Die Figuren 7, 9 und 10 zeigen die entsprechenden Kurven

bei 15, 60 und 120 Minuten Belichtungsdauer der Natriumlinie. Im ersten Falle schneiden sich die Kurven überhaupt nicht. Hier ist die Natriumlinie von Anfang an unterdrückt. Mit zunehmender Belichtungsdauer der Natriumlinie rückt der Schnittpunkt beider Kurven nach längeren Belichtungszeiten der grünen Quecksilberlinie hin, wie das nicht anders zu erwarten ist.



Figur 10.

Die Unterdrückung des Bildes einer Farbe durch das der andern ist keine einfache Funktion der Intensität der Einzelbilder. Das zeigt sich darin, daß die Überschreitung des Intensitätsmaximums in den Einzelbildern sich in dem Bilde der superponierten Farben nicht bemerkbar macht. Die gegenseitige Beeinflussung der Bilder der Komponenten hängt vielmehr lediglich ab von der Stärke der Wirkung der Komponenten auf die photographische Schicht. Das zeigt am besten die folgende Tabelle IX, die die Werte der Intensität in Bild XI und XII der Taf. II angibt. Gerade an der Stelle, wo das Bild der grünen Linie allein sein Maximum erreicht, sind bei der Superposition beide Linien ungefähr gleich hell; dagegen ist bei

der Belichtungszeit der grünen Linie von 80 Minuten, bei der die Intensität ihres Einzelbildes schon ca. dreimal so klein geworden ist, die gelbe Linie fast verschwunden, während die grüne nur wenig zurückgedrängt ist.

Tabelle IX,

Superposition der Natriumlinie und der grünen Hg-Linie.

Belichtungszeit der grünen Hg-Linie	Na-Linie 30 Min. bel.		Na-Linie 0 Min. bel.
	Intensität des Bildes der Na-L.	Intensität des Bildes d. gr. Hg-L.	Intensität des Bildes der grünen Hg-Linie
	in Bruchteilen der einfallenden		in Bruchteilen der einfallenden
0 Min.	0,066	0	0
2 Min.	0,059	0,012	0,088
5 Min.	0,026	0,032	0,149
10 Min.	0,013	0,039	0,121
20 Min.	0,004	0,040	0,078
40 Min.	0,003	0,042	0,065
80 Min.	—	0,038	0,048

Ives hat bei seiner Untersuchung über die Wiedergabe zusammengesetzter Farben sorgfältig die Überschreitung des Intensitätsmaximums im Bilde vermieden. Die vorangehenden Messungen (Figur 6) zeigen nun, daß die Intensität des Bildes mit wachsender Belichtungszeit sehr bald hinter dem Schwellenwert[27]) ein Maximum erreicht, um dann nur ganz allmählich wieder abzunehmen, daß also das Belichtungsgebiet, in dem das Intensitätsmaximum des Bildes noch nicht erreicht wird, verhältnismäßig sehr klein ist. Der Versuch, die Messung trotzdem auf dieses Belichtungsgebiet zu beschränken, scheiterte daran, daß bei diesen kurzen Belichtungszeiten und dem verhältnimäßig kleinen Spielraum für die Variation der Belichtungszeiten sich die unvermeidlichen kleinen Unterschiede in der Farbenempfindlichkeit verschiedener Stellen der Schicht störend bemerkbar machten. Dieser Umstand müßte auch in der Praxis der Mischfarbenphotographie eine Beschränkung auf das Belichtungsgebiet, in dem das Intensitätsmaximum des Bildes an keiner Stelle erreicht wird, erschweren, sofern diese Beschränkung bei den großen in der Natur auftretenden Helligkeitsunterschieden überhaupt möglich ist.

Jedenfalls wurden die vorliegenden Untersuchungen deshalb ohne Rücksicht auf die Überschreitung der Maximalintensität des Bildes ausgeführt. Selbst für den Fall, daß sich die Versuchsbedingungen deshalb mit den natürlichen Bedingungen nicht decken, bleiben die Resultate interessant.

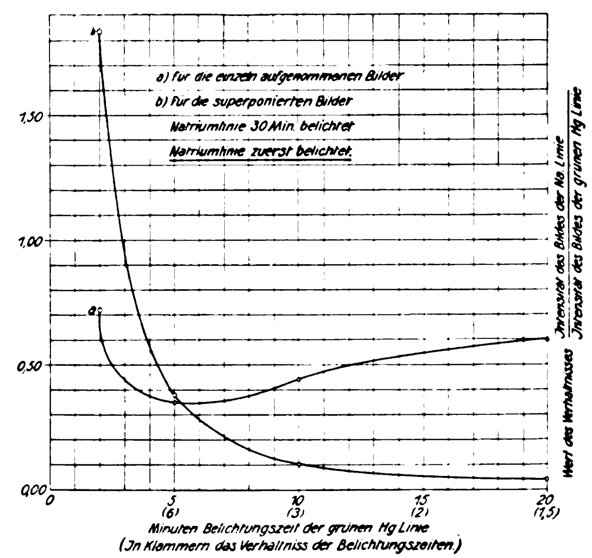
Natürlich muß schon allein die Überschreitung des Intensitätsmaximums bei der Wiedergabe von Mischfarben eine störende Wirkung ausüben. Die Unterdrückung des Bildes der schwächeren durch das der stärkeren Komponente bringt aber ein ganz unerwartetes, die Wiedergabe von Mischfarben erschwerendes Moment in die Lippmannphotographie hinein, das vielleicht die Hauptursache aller Mißerfolge bei der Aufnahme natürlicher Objekte gewesen ist.

Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl in der Entwicklung zu suchen. Bekanntlich wird beim Entwicklungsprozeß das Bild aus dem unzersetzten Bromsilber der Schicht aufgebaut. Die durch das Licht zersetzten Bromsilbermolekeln bilden nur Keime für eine schnellere Reduktion, um die sich die entstehenden Silbermolekeln herumlagern. Es ist nun sehr wohl möglich, daß die hierbei wirksamen Kräfte bei den stärker ausgebildeten Keimen ungleich größer sind als bei den schwächeren, so daß diesen gewissermaßen das zum Aufbau des Bildes erforderliche Material entzogen wird. Bei der Photographie einer einfachen Schwingung würde dieser Umstand nicht von Bedeutung sein, da hier der Schwerpunkt der photographischen Wirkung stets in die Bauchebenen dieser einfachen Schwingung fällt. Bei der Photographie einer zusammengesetzten Schwingung dagegen muß hierdurch der Schwerpunkt der photographischen Wirkung nach den Bauchebenen der stärker belichteten Komponente hin verschoben werden.

Im praktischen Falle ist die Belichtungszeit der verschiedenen Komponenten dieselbe und nur ihre Intensität verschieden. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß die Variation der Intensität bei Konstanthaltung der Belichtungszeit zu anderen Resultaten führt, da die photochemische Wirkung im allgemeinen nur von dem Produkte Intensität $\times$ Zeit abhängt (von der Farbenempfindlichkeit der Schicht abgesehen). Deshalb wurde dieser die Messung komplizierende Fall nicht besonders untersucht. Daß kein Unterschied zwischen der Wirkung gleichzeitig und nacheinander belichteter Farben besteht, hat schon Lehmann gezeigt. Trotzdem wurde durch den folgenden Versuch noch einmal ausdrücklich festgestellt, daß kein Einfluß der Reihenfolge der Belichtung existiert.

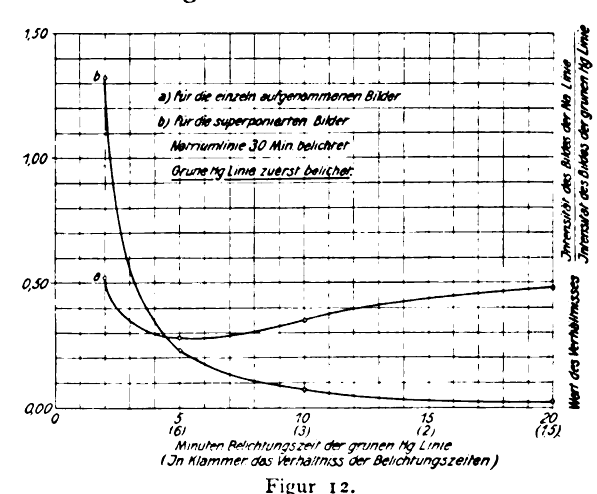
Es wurden ebenso wie bisher vier verschiedene Felder derselben Schicht mit zunehmenden Belichtungszeiten gegen die grüne Quecksilberlinie exponiert; dann wurde ein Feld, das die ersten nur zur

Hälfte überdeckte und selbst von ihnen nur zur Hälfte überdeckt wurde, gleichmäßig gegen die Natriumlinie exponiert.



Figur 11.

Darauf wurden noch einmal genau wie vorher vier Felder mit der grünen Linie belichtet. Diese überdeckten mit ihrer einen Hälfte die von den ersten freigelassene Hälfte des Feldes der Natriumlinie.



Figur 12.

In der einen Hälfte der Aufnahme ist auf diese Weise zuerst die grüne Quecksilberlinie, in der anderen Hälfte zuerst die Natriumlinie belichtet.

Das Resultat zeigen die Figuren 11 und 12. Die Kurven *b*)

weichen zwar ein wenig voneinander ab, aber diese kleine Abweichung muß als Folge einer unvermeidlichen Schwankung der Farbenempfindlichkeit an den verschiedenen Stellen der Schicht angesehen werden. Das beweisen die Kurven *a*), die sich sonst decken müßten. Von Bedeutung ist nur die Tatsache, daß der Schnittpunkt von *a*) und *b*) in beiden Fällen fast an derselben Stelle liegt, was eben die Unabhängigkeit des Resultates von der Reihenfolge der Belichtung beweist.

Aus der Tabelle IX ersieht man, wie sehr selbst in dem Felde, wo die Bilder beider Komponenten ungefähr gleich hell sind, jede einzelne von ihnen an Intensität eingebüßt hat. Dieser Verlust an Intensität wächst mit zunehmender Anzahl der Komponenten. Daran scheitert die Wiedergabe beliebig zusammengesetzten Lichtes bei exakter Farbenwiedergabe.

Es wäre denkbar, die hierdurch gegebene Grenze für die exakte Wiedergabe von zusammengesetztem Lichte durch weitere Vergrößerung der Dicke hinauszuschieben, denn mit zunehmender Anzahl der Elementarspiegel wächst theoretisch nicht nur die Homogenität, sondern auch die Intensität der Bilder der einzelnen homogenen Komponenten.

Tatsächlich wurde die Grenze hierdurch nicht weiter hinausgeschoben, da die Homogenität und die Intensität der Bilder bei Vergrößerung der Dicke über die durchschnittlich benutzte von 0,04 mm nicht weiter wuchs.

Doch gelang es mit Schichten von dieser Dicke[28]) schon, eine Mischung von vier homogenen Komponenten exakt wiederzugeben und die gelbe Quecksilberdoppellinie, deren Komponenten um ca. 2 $\mu\mu$ verschieden sind, als Doppellinie im Bilde festzuhalten. Die Natriumlinie konnte nicht mehr getrennt wiedergegeben werden. Bei der Wellenlängendifferenz von 2 $\mu\mu$ liegt also ungefähr die bisher erreichte Grenze für die getrennte Wiedergabe zweier superponierter, homogener Farben.

Für diese Grenze ist in den Fällen, wo das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe eine ununterbrochene Spektrallinie ist, die Breite dieser Spektrallinie entscheidend, in dem unter 1. ausführlich beschriebenen Falle dagegen, wo diese Spektrallinie von dunklen Interferenzstreifen unterbrochen ist, entscheidet die Breite des Hauptmaximums. In der Kurve 2 ist die Wellenlängendifferenz zwischen den nächstliegenden Stellen minimaler Intensität auf beiden Seiten des Hauptmaximums ca. 4 $\mu\mu$. Es ist wahrscheinlich, daß schon die halbe Differenz zwischen den Wellenlängen zweier superponierter, homogener Farben ausreichen würde, um die Hauptmaxima getrennt erscheinen zu lassen.

Bild VII ist das spektral zerlegte Bild der gelben Quecksilberdoppellinie, Bild VIII das spektral zerlegte Bild von vier superponierten Farben, der Natriumlinie, der gelben Quecksilberdoppellinie und der grünen Quecksilberlinie. Die Homogenität der einzelnen Bilder ist nicht schlechter wie in den Bildern der einzelnen Farben.

Die Untersuchung der Superposition einer größeren Anzahl von Komponenten auf diesem Wege bot aus dem obengenannten Grunde Schwierigkeiten (s. S. 42 oben). Es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen.

Nimmt man auf einer Lippmannplatte ein Spektrum bei schmaler Spaltöffnung auf und bringt man die Aufnahme in das Licht einer homogenen Lichtquelle, so zeigt das Spektrum an der Stelle, wo die identische Farbe abgebildet ist, eine ziemlich schmale Linie. Es ist dies die lichtstärkste Methode für die Feststellung der Existenz eines Bildes. Denn einerseits wird bei dieser Anordnung das von der Aufnahme ausgehende Licht durch keinen Spektralapparat geschwächt, bevor es ins Auge gelangt, und andererseits ist die Intensität homogener Lichtquellen unter Umständen sehr groß wie z. B. bei der grünen Quecksilberlinie und der Natriumlinie, da sich die Emmission auf ein sehr kleines Wellenlängengebiet konzentriert.

Es wurden nun sechs solche Spektra auf einer Schicht superponiert und zwar in der Weise, daß jedes folgende Spektrum gegen das vorhergehende sowohl in der Richtung der Spektrallinien, wie senkrecht dazu verschoben war. Es enstanden auf diese Weise Felder, wo zwei, solche wo drei und schließlich solche, wo sechs Farben sich überdeckten. Bild IX ist das Bild dieser Aufnahme im Natriumlichte. Man sieht, wie mit zunehmender Anzahl der superponierten Spektrumbilder das Bild der Natriumlinie schwächer und schwächer wird. Aber selbst an der Stelle, wo sich sechs Komponenten überlagern, ist das Bild noch deutlich zu sehen, ein Beweis dafür, daß an dieser Stelle sechs Farben abgebildet sind, denn das Bild der Natriumlinie ist vor den andern nicht bevorzugt. Man könnte die Anzahl der Komponenten noch erhöhen, würde aber schließlich auch hier in der zu gering werdenden Intensität eine Grenze finden.

Die Tatsache, daß mit wachsender Anzahl der Komponenten die Intensität jeder einzelnen von ihnen ständig abnimmt, könnte an sich in der Verteilung des bei der Entwicklung in Lösung gehenden Bromsilbers auf die verschiedenen Komponenten ihre Er-

klärung finden. Die Zahlen der Tabelle IX beweisen aber, daß dies nicht allein die Ursache für die Abnahme der Intensität der Komponenten sein kann, denn die Summe der Intensitäten der superponierten Bilder ist in fast allen Fällen kleiner, als die Intensität jedes Einzelbildes.

Vielleicht trifft die von Ives für seine ausgeblichenen Aufnahmen gegebene Erklärung auch für die hier untersuchten nicht ausgeblichenen Aufnahmen bis zu einem gewissen Grade zu. Fehlt nämlich die Absorption der Bildsubstanz, wie das bei den ausgeblichenen Ivesschen Aufnahmen der Fall ist, so kommen die Reflexionen in der Schicht nur durch die Schwankungen der optischen Dichte zustande. Wird nun durch die zunehmende Anzahl der Komponenten die Anzahl der Bauchebenen so groß, daß fast an allen Stellen der Schicht die maximale Menge Silber ausgeschieden wird, so werden die Schwankungen der optischen Dichte in der Schicht sehr gering sein. Es muß also mit wachsender Anzahl der Komponenten die Gesamtintensität der reflektierten Farben kleiner werden. Was für die ausgeblichenen Aufnahmen gilt, wird in geringerem Maße auch für die hier untersuchten nicht ausgeblichenen Aufnahmen gelten, bei denen die Absorption der Bildsubstanz gering war.

Ives[29]) sucht die Schwierigkeit der Wiedergabe zusammengesetzter Farben durch die Einführung der Rastermethode zu umgehen. Es ist dies wohl mehr ein hübsches physikalisches Experiment als ein Ausweg, denn die Einführung von Interferenzfarben in die Rasterphotographie ist nicht als ein Vorteil anzusehen.

Herstellung der Schichten.

Die ersten Aufnahmen wurden auf Schichten hergestellt, die durch Baden von bromkalihaltigen Gelatineschichten in 5 $^0/_0$ iger Silbernitratlösung erhalten wurden. Die Aufnahme, deren Intensitätsverlauf durch Kurve 2 dargestellt wird, ist auf einer solchen Schicht hergestellt. Von dieser Methode, die eine Anwendung der früher bereits bei Eiweißschichten benutzten Methode auf Gelatineschichten ist, konnte man besonders feinkörniges Bromsilber erwarten. Sie lieferte auch eine Zeitlang sehr gute Resultate, erwies sich aber als so unzuverlässig, daß sie schließlich aufgegeben und die von allen anderen Experimentatoren benutzte Emulsionsmethode angewandt wurde.

Damit die Schichten sich mit reiner Pyrogallollösung entwickeln

Die Schichten neigen infolge ihres Silbernitratüberschusses zur Schleierbildung, die aber erst 4 oder 5 Tage nach ihrer Herstellung in stärkerer Form auftritt. Aber auch dann noch liefern sie, im ganzen ca. 14 Tage lang, brauchbare Resultate. Auch gründlicheres Auswaschen der Schichten verlängert ihre Lebensdauer nicht wesentlich.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Im folgenden sind die Resultate der Untersuchung noch einmal kurz zusammengestellt.

1. Das Spektralbild der Aufnahme einer homogenen Farbe ist in vielen Fällen nicht einfach eine verbreiterte Spektrallinie, sondern es ist durchsetzt von dunklen Interferenzstreifen, die einen Schluß auf die Anzahl der Elementarspiegel und die Schwächung des einfallenden Lichts beim Durchgang durch einen einzelnen Elementarspiegel ziehen lassen.

2. Die Wellenlänge der wiedergegebenen Farbe wird am meisten durch Fixage und Luftfeuchtigkeit beeinflußt. Die Verschiebung der Wellenlänge durch die Fixage erfolgt stets in der Richtung kleinerer Wellenlängen und beträgt ca. 6—7 %. Die Verschiebung der Wellenlänge durch die Luftfeuchtigkeit erfolgt in der Richtung größerer oder kleinerer Wellenlängen, je nachdem die Luftfeuchtigkeit zu- oder abnimmt und beträgt durchschnittlich 1 % pro 10 % Luftfeuchtigkeitsänderung.

Stimmt die Luftfeuchtigkeit bei der Beobachtung mit der bei der Aufnahme überein und wird die Fixage unterlassen, so beträgt die durchschnittliche Abweichung der wiedergegebenen von der aufgenommenen Wellenlänge noch nicht 1 %.

Änderung der Belichtungszeit innerhalb weiter Grenzen und Superposition einer zweiten Periode haben keinen Einfluß auf die wiedergegebene Wellenlänge.

Bei zunehmender Entwicklungszeit macht sich ein geringes Anwachsen der wiedergegebenen Wellenlänge bemerkbar.

3. Die Intensität des Bildes einer homogenen Farbe wächst mit zunehmender Belichtungszeit, erreicht bald ein Maximum und fällt langsam aber beständig wieder ab. Die Messung ergab, daß die Intensität in einem Falle bei ca. 30facher Überlichtung auf den achten Teil ihres Maximalwertes gefallen war. Mit zunehmender Entwicklungszeit verschiebt sich das Maximum der Intensität in der Richtung kürzerer Belichtungszeiten.

Der im Maximum des Spektralbildes der Aufnahme einer homogenen Farbe reflektierte Bruchteil des einfallenden Lichtes betrug im besten Falle 26 %. Im Durchschnitt betrug er nur ca. 14 %.

4. Bei der Superposition zweier homogener Farben findet eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität ihrer Bilder statt, und zwar in dem Sinne, daß, wenn die Wirkung einer von beiden auf die photographische Schicht zunimmt, das Bild der anderen allmählich zurückgedrängt und schließlich sogar fast ganz zum Verschwinden gebracht wird.

Das Intensitätsverhältnis der superponierten Bilder ist keine einfache Funktion des Intensitätsverhältnisses der einfachen Bilder, was sich darin zeigt, daß die Überschreitung des Intensitätsmaximums in den einfachen Bildern die Schwächung der andern Komponente nicht hintansetzt. Das Intensitätsverhältnis ist vielmehr (bei gegebener Farbenempfindlichkeit der photographischen Schicht) lediglich durch die auf die photographische Schicht einwirkenden Lichtmengen beider Farben bestimmt.

Hält man den Wert der Lichtmenge einer Farbe konstant, so ist die Bedingung der Gleichheit des Intensitätsverhältnisses der Bilder der einzeln und der übereinander aufgenommenen Farben nur für einen bestimmten Wert der Lichtmenge der anderen Farbe erfüllt. Für alle anderen Werte wird bei der Superposition diejenige Farbe zurückgedrängt, zu deren Ungunsten sich das Verhältnis der Lichtmengen verschoben hat.

Diese Erscheinung erschwert die exakte Wiedergabe von Mischfarben in der Lippmannphotographie.

Die Reihenfolge der Belichtung beider Farben hat keinen Einfluß auf diese Erscheinungen.

Die gelbe Quecksilberdoppellinie ($\lambda = 576{,}9\ \mu\mu$ und $579{,}0\ \mu\mu$) konnte auf Schichten von 0,03 und 0,04 mm Dicke als Doppellinie wiedergegeben werden. Die Natriumlinie konnte nicht mehr getrennt wiedergegeben werden. Die in der vorliegenden Untersuchung erreichte Grenze für die getrennte Wiedergabe zweier superponierter homogener Farben liegt demnach bei ca. 2 $\mu\mu$.

Die Natriumlinie, die gelbe Quecksilberdoppellinie und die grüne Quecksilberlinie wurden auf 0,03—0,04 mm dicken Schichten superponiert und als 4 scharfe Linien wiedergegeben.

Durch teilweise Superposition von 6 Spektrumbildern und Betrachtung der Aufnahme im Natriumlicht konnte die Möglichkeit der Superposition von 6 Farben nachgewiesen werden. Das Kriterium war das Auftreten einer hellen Linie im Natriumlichte auch an der Stelle, wo 6 Spektrumbilder, also 6 Farben, superponiert waren.



Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat O. Volner, möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für die Unterstützung, die er der Arbeit durch seinen stets bereitwillig erteilten Rat und die liebenswürdige Überlassung aller erforderlichen Hilfsmittel zuteil werden ließ.

Anmerkungen.

1) Wiener, Ursache und Beseitigung eines Fehlers bei der Lippmannschen Farbenphotographie, zugleich ein Beitrag zu ihrer Theorie. Wied. Ann. **69.** 488. 1899.

2) Lehmann, Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie mittels stehender Lichtwellen nach Lippmanns Methode.

3) Ives, Experimentaluntersuchung über die Lippmannsche Farbenphotographie. Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 373.

4) Bei 140 Volt Elektrodenspannung.

5) Für den Lichtabschluß sorgt der Quecksilberspiegel selbst.

6) Diese Art des Ausgleiches der verschiedenen Entwicklerwirkung an der Oberfläche und in der Tiefe der Schicht versagt bei Verwendung des üblichen Zusatzes von Ammoniak zum Pyrogallol, da durch diesen Zusatz die Entwicklung zu sehr beschleunigt wird.

7) Neuhaus, Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren. S. 12.

8) O. Wiener, l. c. S. 524.

9) Um ein scharf begrenztes Bild des Spiegels *G* zu erhalten, wurde als Unterlage für die als Spiegel dienende Silberschicht eine scharfkantige Glasplatte von nur 0,65 mm Dicke verwandt, bei der die Reflexion an der Kante des Spiegels nicht mehr störend wirkte. Der Spiegel wurde von der Glasseite aus verwandt.

10) Siehe auch Ives, l. c. S. 380.

11) A. Schütt, Wied. Ann. 1896. S. 544.

12) O. Wiener, l. c. S. 521.

13) Siehe auch K. Försterling, Lichtfortpflanzung in inhomogenen Medien, Phys. Zeitschr. Nr. 7. 1913. S. 265.

14) O. Wiener, l. c. S. 518.

15) G. Meslin, Ann. de chim. et de phys. (6) **27.** 387. 1892.

16) In Figur 2 mußte wegen des geringen Abstandes der Minima voneinander der Wellenlängenmaßstab verdoppelt werden, in Figur 4 mußte mit Rücksicht auf die geringe Intensität der Aufnahme der Intensitätsmaßstab verzehnfacht werden.

17) Genauer am $m+1^{\text{ten}}$.

18) Wiener, l. c. S. 521.

19) Dieser Wert ist mit Rücksicht auf die relativ große Abweichung von 1 ohne die in Gleichung d) vorgenommene Annäherung berechnet.

20) Die ersten Beobachtungen sind an Aufnahmen der grünen Hg-Linie allein gemacht; daher fehlen hier die Angaben für die Na-Linie.

21) Wernicke, Pogg. Ann., Ergänzungsbd., S. 65. 1878.

22) Wiener, Pogg. Ann. **31.** 629. 1887.

23) Das zur Erzeugung der Luftinterferenzen aufgelegte Glasprisma reichte nur gerade bis über die Schichtgrenze, wo die Dicke gemessen wurde. Der übrige Teil



der Schicht blieb unbedeckt. Auf diese Weise konnte die Dicke und die Lage der Schichtinterferenzen gleichzeitig bestimmt werden.

24) Die Schicht wurde mit dem Licht der grünen Quecksilberlinie von der Schichtseite aus belichtet, um stehende Wellen zu vermeiden. Die durch die schwache Reflexion an der Grenze Glas—Schicht hervorgerufenen stehenden Wellen sind zu schwach, um eine merkliche Inhomogenität der Silberausscheidung zu verursachen.

25) Lehmann, l. c. S. 9 u. folgende.

26) Ives, l. c. S. 386.

27) Der Schwellenwert lag für die grüne Hg-Linie ungefähr bei $^1/_2$ Minute Belichtungsdauer.

28) Auch schon mit 0,03 mm dicken Schichten.

29) Ives, l. c. S. 396.

Über die Zerstäubung der Silberhaloide durch das Licht.

Von

Lüppo-Cramer.

Vor kurzem hat H. Nordenson[1]) die Zerstäubungstheorie des photographischen Prozesses einer Kritik unterworfen, die ihn zum Schlusse führt, daß eine wahre Lichtzerstäubung nicht mit Sicherheit nachgewiesen sei, ja daß sie überhaupt nicht existiere.

Der Ausdruck „Zerstäubung" in bezug auf die photographischen Vorgänge ist in der Tat noch revisionsbedürftig, aber doch historisch begründet. Er ist von zahlreichen Autoren meist im Anschlusse an die Arbeiten von Lenard und Wolf, Bredig u. a. auf diejenige Veränderung der Silberhaloide durch strahlende Energie übertragen worden, die man schon früh als eine jedenfalls nichtchemische aufzufassen geneigt war. Allgemeiner ist der von Schultz-Sellack benutzte Ausdruck „mechanische Veränderung" der Silberhaloide, insbesondere des Jodsilbers, im Lichte. Ihr augenscheinlichstes Kennzeichen ist die mechanische Abreibbarkeit des belichteten Jodsilbers von seiner Unterlage, die man in ihrem Endeffekt als eine physikalische Veränderung wohl nicht bestreiten kann.

Von dieser Umwandlung des Jodsilbers habe ich nun schon vor längerer Zeit[2]) gezeigt, daß man sie in zwei Phasen zerlegen kann:

1. Die eigentliche Zerstäubung, d. h. die aus der erhöhten Löslichkeit zu schließende Erhöhung des Dispersitätsgrades, die noch nicht zu einer direkt sichtbaren Strukturänderung führt.

2. Die Trübung, die dadurch erfolgt, daß sich das durch die Belichtung höher dispers gewordene Jodsilber im überschüssigen Jod leichter intermediär löst, wodurch eine Ostwaldreifung zu größeren Partikelchen zustande kommt. Es stellt dieser Vorgang eine Analogie dar zu den durch Ammoniak „entwickelten" Bildern auf Bromsilbergelatine.

Eine der Jodsilbertrübung offenbar verwandte „Lichtreifung" findet statt beim Übergang des gelben Quecksilberjodids in das rote durch Lichtwirkung bei Gegenwart von Wasser als Lösungsmittel[3]), auch sind bei Chlorsilberauskopierschichten Vorgänge[4]) zu beobachten, die man aller Wahrscheinlichkeit nach als analoge Lichtreifungen ansehen muß. Auch hier ist eine intermediär eintretende „Zerstäubung" anzunehmen.

Diese meine schon 1913 und 1914 erschienenen Arbeiten hat Nordenson in seiner Abhandlung noch nicht berücksichtigt, sie scheinen mir aber schon die Möglichkeit der Beilegung einiger Meinungsverschiedenheiten in sich zu schließen. So läßt zwar Nordenson die Anschauungen Doelters über die Allgemeinheit der „Zerstäubungs"-Reaktion, deren Wichtigkeit ich lebhaft betonte, als solche gelten, meint aber, daß diese nicht nur keine Stütze meiner Auffassung seien, sondern ihr vielmehr geradezu widersprächen, weil nach Doelters Versuchen die Radium- und Röntgenstrahlen stets kondensierend wirkten. Nun ist ja bei den Silberhaloiden unter den in Frage kommenden Umständen eine direkte Kondensation wohl überhaupt nicht denkbar, aber bei manchen der von Doelter mitgeteilten Versuche ebenfalls nicht wahrscheinlich. Eine Kondensation scheint mir vielmehr oft die Folge einer vorhergehenden Dispersitäterhöhung, also einer „Zerstäubung" zu sein. Übrigens spricht auch Doelter[5]) ausdrücklich von Zerstäubungen. Es scheinen mir daher in dieser Beziehung keine eigentlichen Widersprüche zu bestehen.

In einer Arbeit: „Zerstäubung und Lichtreifung"[6]), die sich insbesondere auf die mechanische Jodsilberumwandlung bezieht, habe ich auch bereits ausgeführt, daß die vor der direkt sichtbaren mechanischen Umwandlung, d. h. der Trübung, schützende Wirkung der Überzüge von Kolloiden wahrscheinlich hauptsächlich erst bei der zweiten Phase auftritt, nämlich bei der Volumvergrößerung.

Ich bin also auch darin mit Nordenson in Übereinstimmung, daß die eigentliche erste Umwandlung durch das Licht auch bei Anwesenheit einer Kolloidschutzschicht stattfindet und daß die direkt sichtbare Strukturänderung des Jodsilbers eine sekundäre Erscheinung ist.

Allerdings sagt der Begriff der Zerstäubung über den intimeren Mechanismus des Vorganges vorläufig nichts aus, wie Nordenson hervorhebt. Aber sagt „die katalytische Beschleunigung einer Modifikationsänderung" etwa mehr aus? Ist denn mit dem Worte „katalytisch" in diesem Zusammenhange überhaupt etwas erklärt oder sollen vielleicht wieder hypothetische Oxyjodide oder dergleichen herhalten, wie es in anderen Fällen geschehen ist?

Bezüglich der eigenartigen Wirkungen der Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen, der sogenannten „Entwicklung" dieser Bilder durch Licht, meint Nordenson, daß „selbstverständlich" auch eine andere Erklärung als die mittels der Zerstäubungstheorie möglich sei. Er hält sogar die Annahme verschiedener Subhaloide nicht für unzulässig, ohne aber mit ihrer oder sonstiger Hilfe eine Erklärung anstatt der von mir gegebenen doch immerhin recht plausiblen Deutung der Erscheinungen auch nur zu versuchen. Man wird also bis auf weitere bessere Theorien die durch viele Tatsachen begründete Zerstäubungshypothese zur Erklärung jenes Tatsachenkomplexes nicht fallen zu lassen brauchen.

Als ganz besondere Stütze der Zerstäubungstheorie beim Bromsilber (auch Chlorsilber verhält sich so) hatte ich die sogenannte „Entwicklung" des latenten Bildes mit Ammoniak betrachtet, die man doch gewiß nicht rein chemisch erklären kann. Auch bei der Annahme von Modifikationsänderungen, von denen Nordenson spricht, müßte stets doch noch vorausgesetzt werden, daß die betreffenden hypothetischen Modifikationen auch leichter in Ammoniak löslich sind. Denn nur durch Löslichkeitsdifferenzen lassen sich die bei der Ammoniakentwicklung deutlich sichtbaren Dispersitätsänderungen des Bromsilbers erklären. Allerdings muß man diese Reaktionen in allen ihren interessanten Einzelheiten selbst studiert haben, um sich von ihrem Wesen die richtige Vorstellung machen zu können. Leider scheint aber Nordenson diese Versuche nicht nur nicht selbst nachgeprüft, sondern überhaupt gänzlich mißverstanden zu haben, denn er glaubt meinen Arbeiten entnehmen zu müssen, daß ich einen wesentlichen Unterschied gefunden hätte zwischen der Entwicklung mit „Ammoniak" und mit Ammoniak-

dampf, wobei ich verschiedene Resultate erhalten haben soll. Es ist mir nicht klar, wie Nordenson verstanden haben kann, „im ersteren Falle", was doch wohl heißen soll: mit Ammoniaklösung sei nur ein „gewöhnliches Bild" (?) erhalten worden, im letzteren, also mit Ammoniakdampf, eine Strukturänderung eingetreten, da nach meinen ausführlichen Besprechungen die Vorgänge, ob mit Ammoniaklösung oder mit Ammoniakdampf, ganz gleich verlaufen. Die Erscheinungen sind bei Verwendung des langsamer wirkenden Ammoniakdampfes nur leichter und sicherer zu verfolgen. Ein „gewöhnliches" Bild kann doch wohl mit Ammoniak überhaupt nicht erhalten werden, denn es ist doch von vornherein ganz ausgeschlossen, daß eine Reduktion des Bromsilbers durch Ammoniak erfolgt. In der Tat bestehen die durch Ammoniak „entwickelten" Bilder aus völlig unreduziertem weißem Bromsilber verschiedenen Dispersitätsgrades, wie die von mir reproduzierten Mikrophotogramme[7]) aufs deutlichste zeigen. Bis zu einem gründlicheren Studium meiner Arbeiten über diesen Gegenstand durch Nordenson müssen wir die Diskussion über diesen Punkt wohl verschieben.

Der Umstand, daß es bisher noch nicht gelungen ist, mit Brom- und Chlorsilber ähnliche direkte mechanische Bilder zu erhalten wie auf jodierten Silberspiegeln, ist kaum ein Beweis dafür, daß hier nicht doch ganz ähnliche Vorgänge bezüglich der ersten dispersitätserhöhenden Phase sich abspielen können, zumal nach Schultz-Sellack die Kristalle von Brom- und Chlorsilber im Lichte doch auch trübe werden und ihren Glanz verlieren. Es fehlt hier vor allem wohl nur am geeigneten Versuchsmaterial. Es ist nämlich, wenigstens nach meinen Erfahrungen, nicht möglich, durch Räucherung von Silberspiegeln mit Brom oder Chlor Halogensilberschichten in der Art zu erhalten wie bei der Jodierung. Ich habe in einer früheren Abhandlung[8]) einen mikrophotographischen Beleg darüber beigebracht, daß bei der Behandlung von Silberspiegeln mit Bromdampf gleich relativ große Bromsilberkristalle entstehen, während bei der Jodierung zunächst mikroskopisch noch nicht auflösbare Schichten gebildet werden, die nur äußerst langsam durch weitere Jodzufuhr eine Ostwaldreifung erfahren und dabei (auch ohne Lichtzutritt) trübe werden. Viele andere Erfahrungen gerade auf dem Gebiete der „Zerstäubung" des Halogensilbers zeigen aber, daß der ursprüngliche Dispersitätsgrad dieser Körper von der größten Bedeutung für die stattfindenden Reaktionen ist, und daß

scheinbar geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen grundsätzliche Unterschiede zur Folge haben. Bei den jodierten Silberspiegeln, die ja auch ein kompliziertes disperses System darstellen[9]) und deswegen nicht immer gleichmäßig ausfallen, beobachtet man auch oft Anomalien, wie teilweise und vollständige Umkehrungserscheinungen, die noch weiterer Aufklärung bedürfen. Auch bei der Lichtreifung des Quecksilberjodids[10]) erwies sich der ursprüngliche Dispersitätsgrad von ausschlaggebender Bedeutung.

Der Einwand Nordensons, daß die für die Entstehung der Strukturänderung erforderliche Lichtmenge von ganz anderer Größenordnung sei als die für die gewöhnliche Entwicklung, sagt meines Erachtens nichts Stichhaltiges zu ungunsten der Zerstäubungstheorie, selbst nicht in ihrer Anwendung auf das latente gewöhnliche Lichtbild auf Bromsilber. Denn die direkt sichtbare Trübung beim Jodsilber und die Ammoniak-„Entwicklung" bei den gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten stellen sehr weit vorgeschrittene Stadien der ihnen zugrunde liegenden Zerstäubungsreaktion dar und es ist gewiß nicht ausgeschlossen, daß schon gleich zu Anfang der Lichtwirkung auch die Vorbedingung für die Entstehung dieser Bilder, nämlich die zunächst nur latente erste Phase des Prozesses, die Zerstäubung, aufzutreten beginnt. Man hat für dieses Anfangsstadium nur keinen brauchbaren „Entwicklungs"-Modus!

Ich kann somit aus den interessanten Ausführungen Nordensons keinen Grund ableiten, die Annahme von Dispersitätsänderungen des Halogensilbers bei der Belichtung gänzlich fallen zu lassen. Dennoch legen die im ersten Teile der Nordensonschen Arbeit mitgeteilten neuen Ergebnisse, daß in anderen Fällen vielfach scheinbare Zerstäubungen auf chemische Reaktionen zurückgeführt werden konnten, den Gedanken nahe, auch bezüglich des Halogensilbers nachzuprüfen, ob hier die Zerstäubung wirklich etwas Primäres ist, oder durch andere Vorgänge bedingt sein kann.

Wenn man mit Nordenson eine direkte Zerstäubung des Halogensilbers im Lichte für unwahrscheinlich hält, andererseits aber auch keine anderen unerwiesenen Hypothesen ins Feld führen will, so kann man doch erneut fragen, ob es möglich ist, daß die Halogenabspaltung den mechanischen Zerfall des Halogensilbers bewirkt und damit indirekt die Ursache der durch die erhöhte Löslichkeit und die übrigen Reaktionen bewiesenen Dispersitätserhöhung sein kann.

Einer solchen Auffassung scheint zunächst manches direkt zu widersprechen. So hebt ja Schultz-Sellack in seiner klassischen Arbeit ganz besonders den Antagonismus zwischen der chemischen und der mechanischen Veränderung der Silberhaloide im Lichte hervor, wonach die beiden Veränderungen nie nebeneinander herlaufen, sondern einander geradezu ausschließen. Auch Scholls[11]) Versuche scheinen überzeugend darzutun, daß nicht der Jodaustritt indirekt die Ursache der Trübung des Jodsilbers sein kann. Ferner spricht der Umstand, daß gerade Jodsilber die charakterischsten direkten mechanischen Bilder liefert, während die Erscheinungen bei Brom- und Chlorsilber wenigstens bis jetzt nicht in dieser Prägnanz erhalten worden sind, nicht gerade zugunsten der Annahme, daß die Halogenabspaltung die indirekte Ursache der Erscheinung ist. Denn die Leichtigkeit der Halogenabspaltung nimmt ja von Jod- über Brom- nach Chlorsilber zu und das Jod ist das am wenigsten flüchtige der drei Halogene.

Diesen Gründen kann man aber andere entgegenhalten. Eine Hauptwirkung des Jodüberschusses bei den Schultz-Sellackschen Trübungsbildern besteht, wie oben gezeigt wurde, darin, als intermediäres Lösungsmittel für das Jodsilber eine Reifung zu bewerkstelligen. Da Schultz-Sellack noch nicht erkannte, daß der Prozeß in zwei Phasen verläuft, konnte er die Wirkung des Jodes nur in der bekannten Weise deuten. Die Überlegenheit des Jodsilbers über Brom- und Chlorsilber in bezug auf die Zerstäubungsreaktion ist nur bei den bindemittelfreien, durch Halogenisierung von Silberspiegeln erhaltenen Präparaten vorhanden und es wurde schon erwähnt, daß dieser Unterschied vielleicht auf Gründe zurückgeführt werden kann, die nur in der mehr „zufälligen“ Beschaffenheit des Ausgangsmaterials liegen.

Nun zeigt sich aber bei Brom- und Chlorsilber in Form von Gelatineemulsionen ein analoger Antagonismus, wie bei den Schultz-Sellackschen Befunden an den jodierten Silberspiegeln, und gerade dieser Umstand gab mir seinerzeit[12]) den ersten Anhalt, die außerordentlich auffallende „Entwicklung des latenten Lichtbildes durch Licht“ auf eine mechanische Spaltung des Halogensilbers zurückzuführen, die, wie bei Schultz-Sellack, durch halogenabsorbierende Agenzien, unter denen das Lichtbild durch Licht „entwickelt“ wurde, verhindert schien. Diese und die entgegengesetzte Reaktion des Bromsilbers unter Bromsalzlösungen und Oxydationsmitteln[13])

ließ sich mit der Annahme einer Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte vollständig in Einklang bringen.[14])

Aber diese Verhältnisse werden nicht wesentlich dadurch geändert, wenn man die Zerstäubung als erst sekundär durch Halogenabspaltung verursacht ansieht. Der eigentliche Antagonismus in den Reaktionen bei der „Lichtentwicklung" läßt sich auf rein topographisch differenzierte Vorgänge im Bromsilberkorn zurückführen. Wenn nämlich ein Bromabsorptionsmittel zugegen ist, das natürlich zunächst nur an der Kornoberfläche wirken kann, so wird auch vor allem nur an der Kornoberfläche Brom abgespalten, während bei Abwesenheit des Bromaufnahmemittels oder gar in Gegenwart eines die Bromabspaltung hindernden Körpers die Bromabspaltung relativ mehr auch im Innern des Kornes erfolgt. Dieses Brom kann aber das Korn zersplittern und damit die „innere" Oberfläche des Teilchens und die gesamte Reaktionsfähigkeit vergrößern. Mit diesen topographisch differenzierten Vorgängen lassen sich die zahlreichen am zuletzt angeführten Orte beschriebenen Reaktionen unserem Verständnis näher bringen und die Sachlage wird kaum davon beeinflußt, ob die Zerstäubung primär stattfindet oder erst eine Folge der Halogenabspaltung im Korninnern ist.

Selbst bei der Reaktion der jodierten Silberspiegel liegen die Verhältnisse nicht wesentlich anders. Zwar ist der Dispersitätsgrad eines guten Spiegelsilbers und des aus ihm entstehenden Jodsilbers sehr groß, aber trotzdem ist bei den einzelnen Jodsilberteilchen natürlich noch zwischen der Oberfläche und dem Innern zu unterscheiden. Geben doch auch die sogenannten kornlosen Bromsilberschichten, wie sie für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren benutzt werden, die Ammoniak-„Entwicklung" sehr gut[15]), eine Zerstäubung erfolgt also auch hier noch sehr wohl. Der von Schultz-Sellack so stark betonte Antagonismus zwischen der mechanischen und der chemischen Veränderung des Jodsilbers im Lichte steht also auch nicht im Widerspruch damit, daß doch die Jodabspaltung im Korninnern die erste Ursache der mechanischen Zersplitterung ist.

Man sieht also, daß die Zerstäubungsreaktionen gar nicht wesentlich davon berührt werden, ob die Zerstäubung primär eintritt, oder erst sekundär als eine Folge der Halogenexplosion im Korninnern aufzufassen ist.

Auf die von der Wirkung des gewöhnlichen Lichtes abweichenden Zerstäubungsreaktionen der Röntgenstrahlen und verwandter Arten strahlender Energie gedenke ich später zurückzukommen.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 1. 1915.

2) Phot. Rundschau 1914, S. 117.

3) Kolloid-Z. **13.** 151. 1913; Phot. Rundschau 1913, S. 268.

4) Phot. Industrie 1913, S. 1627; 1914, S. 542.

5) C. Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910, S. 120.

6) Phot. Rundschau 1914, S. 117.

7) Kolloid-Z. **10.** 295. 1912; **11.** 74. 1912. — Phot. Korr. 1912, S. 524.

8) Phot. Rundschau 1914, S. 117.

9) V. Kohlschütter und E. Fischmann, Ann. d. Chem. **387.** 86—145. 1911.

10) a. a. O.

11) Arch. f. wiss. Phot. **1.** 250. 1899.

12) Fortschr. a. d. Gebiete d. Röntgenstr. **13.** 93. — Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 37.

13) Phot. Rundschau 1909, S. 245.

14) Phot. Korr. 1910, S. 374.

15) Die für die gewöhnliche Hervorrufung (mit Metolsoda) und die für die „Entwicklung“ mit Ammoniak erforderlichen Expositionszeiten differierten bei diesen „kornlosen“ Schichten kaum mehr. Der primäre Lichteffekt auf den feinkörnigen Schichten wird eben durch die Reduktion des kleinen Kornes verhältnismäßig viel weniger gesteigert als bei den großen Körnern der gewöhnlichen Platten. Es zeigt dieses Ergebnis aber auch, daß der Einwand von Nordenson über die starke Verschiedenheit der Größenordnung in den Lichtmengen nicht berechtigt ist.

Frankfurt a. M., Juli 1915. Wissenschaftliches Laboratorium der Dr. C. Schleussner A.-G.

Eingegangen am 16. Juli 1915.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 5.

Die Absorptionsspektren einer Reihe von Anilinfarben und die Selektion einzelner Teile des Spektrums durch Gelatinefilter.

Von

Adolf Hnatek (Wien).

Mit 2 Figuren.

Seit etwa einem Jahre mit photometrischen Untersuchungen über den Bau einzelner geeigneter Absorptionslinien in Sternspektren beschäftigt, stand ich mehrmals vor der Notwendigkeit, das Licht des dabei zum Aufkopieren der absoluten Helligkeitsskala benutzten Röhrenphotometers auf das, die betreffende zu untersuchende Linie einschließende, engere Spektralgebiet abzustimmen. Solange es sich dabei nur um Linien desselben Spektralgebietes handelte, war diese Abstimmung durch versuchsweises Anfärben des Photometerlichtes mit Hilfe vorgesetzter Farbscheiben immerhin noch leicht und nicht gerade besonders zeitraubend; der Grad der Färbung war eben so lange zu variieren, bis das Photometerlicht auf der Platte dieselbe Schwärzungskurve ergab, wie das Licht von der mittleren Wellenlänge des zu untersuchenden Spektralgebietes. Systematische Vergleichungen der mit der Photometerlampe erzielten Schwärzungsskala mit den Schwärzungen im gegebenen Wellenlängengebiet einer Serie von Spektren, die mit entsprechend variierten Helligkeiten der Lichtquelle erhalten worden sind, konnten da noch immerhin verhältnismäßig rasch und sicher zum Ziele führen. Die Ausdehnung der eingangs erwähnten Untersuchungen aber auf eine größere Zahl über längere Strecken des Spektrums verteilter Linien machte es erforderlich, diese zur Abstimmung der Photometerlampe anfänglich eingeschlagene, mehr tastende Methode zu verlassen und an ihre Stelle ein Verfahren zu setzen, welches nahezu in völliger Unabhängigkeit von der verwendeten Lichtquelle je nach Wunsch ohne weiteres gestattet, einzelne spektrale Teile des Photometerlichtes zu separieren. Über die zu diesem Zweck unternommenen Untersuchungen über die Absorptionsspektren einer Reihe von Anilinfarbstoffen und über die Verwendung dieser letzteren zur Herstellung von Lichtfiltern, die nur für eine beliebig gewählte

spektrale Zone durchlässig sein sollen, möge im folgenden kurz berichtet werden.

Die Verwendung von Flüssigkeitsschichten in Kuvetten war für den vorgefaßten Zweck wohl fast gänzlich ausgeschlossen. Ganz abgesehen davon, daß die ständige Verwendung einer größeren Zahl von Filtern eine ebenso große Zahl von Kuvetten oder ein fortwährendes Auswaschen und Neufüllen derselben erforderlich machen würde, kommt noch hinzu, daß derartige Filter zumeist aus einer schließlichen Kombination von mindestens zwei Farbstoffen bestehen, welch letztere in ziemlich vielen Fällen ohne Verfärbung oder gar Zerstörung nicht miteinander in einer Lösung vermischt werden können. Es konnten also nur Filter in Verwendung kommen, die aus zwei oder mehr mit Farbgelatine gegossenen und mit Kanadabalsam verkitteten Spiegelglasplatten zusammengesetzt sind, und an ebensolchen Filtern waren demnach auch die den verschiedenen Farbkonzentrationen entsprechenden Absorptionsspektren der einzelnen Farbstoffe zu untersuchen.

Der Guß aller Filterplatten erfolgte in bekannter Weise durch Aufgießen einer entsprechenden Menge filtrierter und auf ca. 45—50° C erwärmter Farbgelatine auf nivellierte Spiegelglasplatten und Verstreichen auf denselben mit einem Glasstab. Hierbei wurden pro Quadratdezimeter Glasfläche je 7 qcm 12%iger wässeriger Gelatinelösung berechnet und die für den Einzelguß erforderliche Gelatinemenge vor demselben mit der entsprechenden Menge wässeriger Farbstofflösung, welche mit einer auf 0,01 ccm ablesbaren Pipette einer Vorratslösung entnommen wurde, vermengt.

Als Maß für die Konzentration der Farbe im fertigen Filter habe ich den von Hübl[1]) eingeführten Begriff der Farbstoffdichte, der sich als äußerst praktisch erwies, beibehalten. Hübl bezeichnet als Farbstoffdichte die Zahl, welche angibt, wie viel Gramm Farbsubstanz in einem Quadratmeter Filterfläche gleichmäßig verteilt enthalten sind. Durch Variation der der Gelatinelösung beigefügten Menge der Farbstofflösung irgendeiner beliebigen mittleren Konzentration konnte die Farbstoffdichte also innerhalb ziemlich weiter Grenzen leicht verändert werden. Man kann ausrechnen, daß beispielsweise pro Kubikdezimeter Filterfläche der Gelatine von einem Farbstoff, der in Wasser nur im Verhältnis 1 : 200 oder, wie man es für die Berechnung der Dichte noch besser anschreibt, $^1/_2$: 100 glatt löslich ist, 1 ccm beizumengen ist, um die Farbstoffdichte 0,5 g, oder 2, 3, 4 ccm, um die aufeinanderfolgenden Dichten von 1,0, 1,5

bzw. 2,0 g zu erzielen. Man wählt die Konzentration der Farbstofflösungen übrigens am besten so, daß die immer ungenaue Abmessung allzu kleiner Mengen der Farblösung ebensogut vermieden wird, wie die allzu starke Verwässerung der Gelatine durch die Beimischung zu großer Mengen Farblösung für die Erreichung größerer Dichten. Freilich setzt hier die geringe Löslichkeit mancher Anilinfarbstoffe in Wasser in häufigen Fällen eine unliebsame Grenze, ein Umstand, dem man aber dadurch leicht begegnen kann, daß man eben nicht, wie sonst 6%ige, sondern überhaupt 10—12%ige Gelatinelösung verwendet, welch letztere selbst nach Hinzufügen der gleichen Wasser- oder Farblösungsmenge beim Erkalten noch rasch genug erstarrt. Die Hebung der Löslichkeit solcher Farben durch die Beigabe von Basen oder Säuren (Borax, Eisessig u. dgl.) soll wegen der Gefahr von Verfärbungen womöglich vermieden werden. Schließlich ist es ja noch weiter möglich, durch Verkitten zweier gleicher Farbscheiben bestimmter Dichte miteinander die doppelte Dichte zu erreichen.

Von mehr als 60 in bezug auf ihre absorbierenden Eigenschaften untersuchten Anilinfarbstoffen sind zur Herstellung der weiter unten angegebenen Filterkombinationen schließlich nur die 24 in Verwendung gekommen, deren den verschiedenen, fortschreitenden Farbstoffdichten entsprechende Absorptionsspektren auf Fig. 1 und 2 (oben) zusammengestellt und später noch kurz beschrieben sind. Die Aufnahmen erfolgten auf panchromatischen Platten (Wratten und Wainwrigts Panchromatic B) unter Verwendung der Sonne als Lichtquelle am großen Coudéspektrographen der Wiener Universitätssternwarte.

Was den allgemeinen Charakter der von Anilinfarbstoffen ausgeübten selektiven Absorptionen betrifft, so sei gleich hier erwähnt, daß mir unter allen untersuchten Farbstoffen kein einziger untergekommen ist, der halbwegs scharf geschnittene Absorptionsbänder besitzt, der also eine genaue wellenlängenmäßige Angabe der letzteren zulassen würde. Allerdings scheint es, als wären die gegen die rote Seite des Spektrums zu liegenden Kanten fast stets schärfer als die gegen Violett gekehrten, aber wenn diese Eigentümlichkeit auch in einigen Fällen tatsächlich vorhanden ist, so würde sie doch bedeutend herabgemindert oder in anderen Fällen sogar total verwischt, wenn man die Absorptionen nicht mit einem Prismenapparat, sondern mit einem Gitterspektrographen studieren würde, da ja das prismatische Spektrum infolge der gegen die längeren

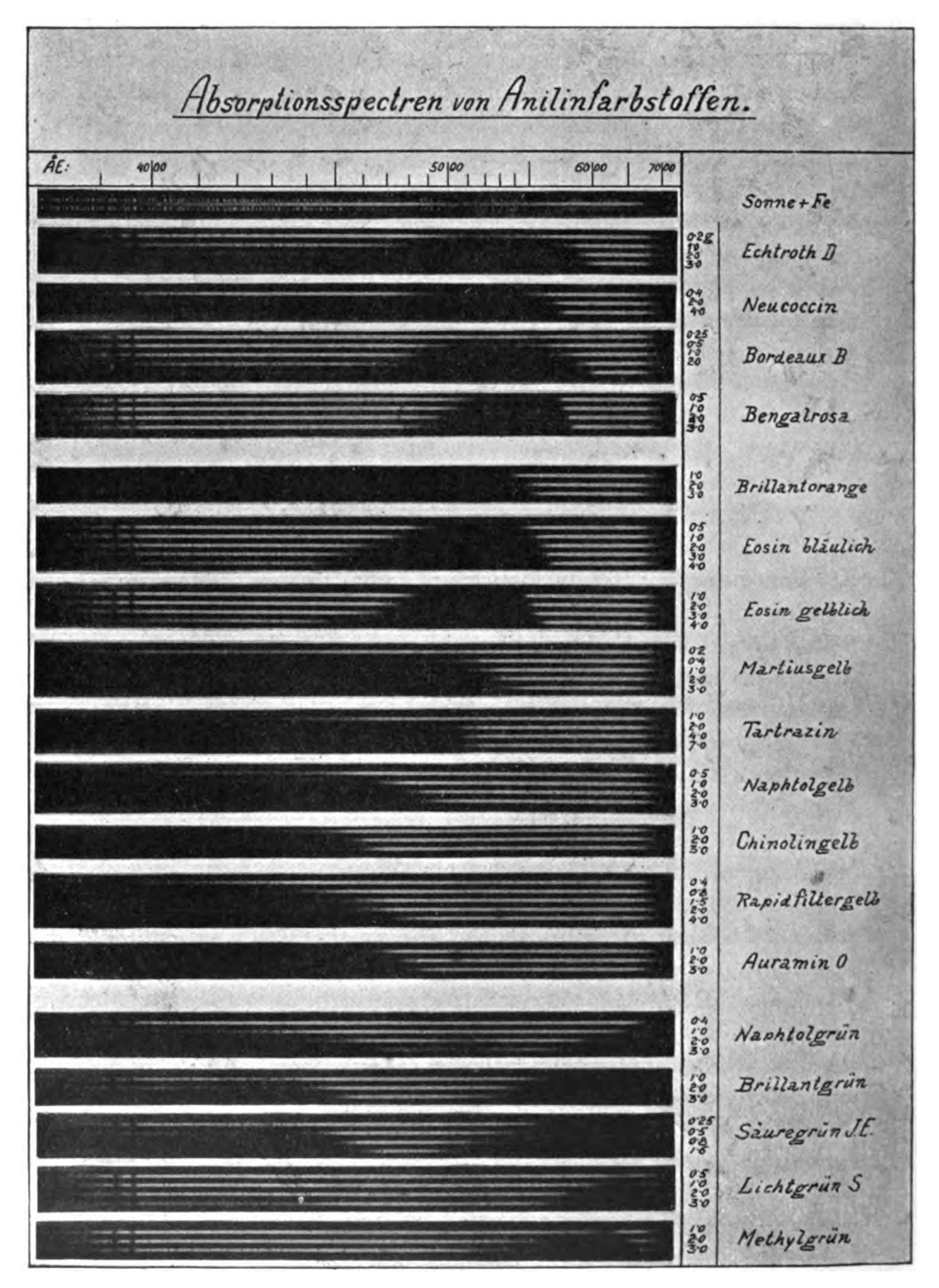

Absorptionsspectren von Anilinfarbstoffen.
ÅE:
4000
5000
6000
7000
Sonne + Fe
Echtroth D
Neucoccin
Bordeaux B
Bengalrosa
Brillantorange
Eosin bläulich
Eosin gelblich
Martiusgelb
Tartrazin
Naphtolgelb
Chinolingelb
Rapidfiltergelb
Auramin O
Naphtolgrün
Brillantgrün
Säuregrün J.E.
Lichtgrün S
Methylgrün

Fig. 1.

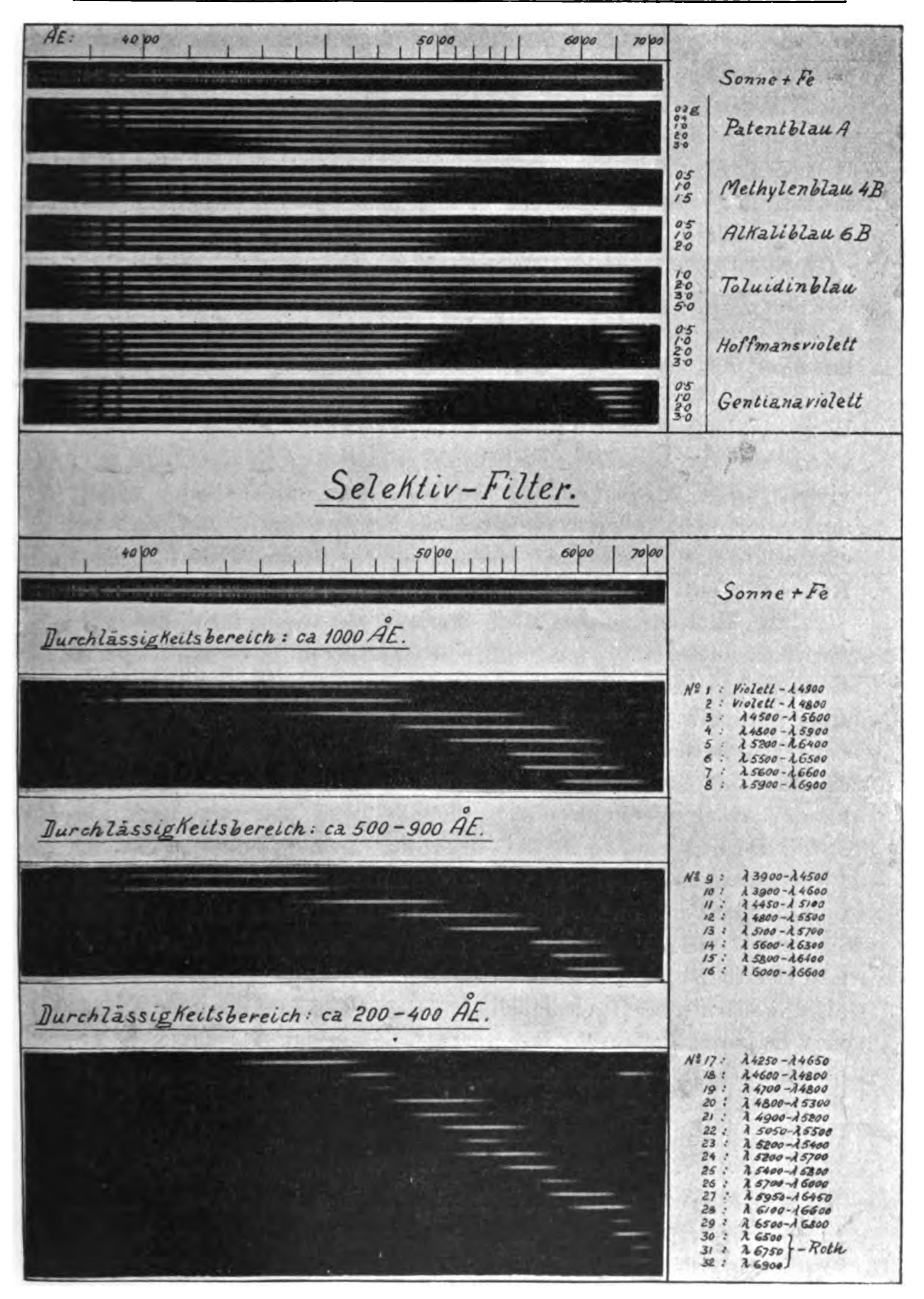

ÅE: 4000 5000 6000 7000
Sonne + Fe
0·2 g 0·4 1·0 2·0 3·0
Patentblau A
0·5 1·0 1·5
Methylenblau 4B
0·5 1·0 2·0
Alkaliblau 6B
1·0 2·0 3·0 5·0
Toluidinblau
0·5 1·0 2·0 3·0
Hoffmansviolett
0·5 1·0 2·0 3·0
Gentianaviolett
Selektiv-Filter.
4000 5000 6000 7000
Sonne + Fe
Durchlässigkeitsbereich: ca 1000 ÅE.
Nº 1 : Violett - λ4900
2 : Violett - λ4800
3 : λ4500 - λ5600
4 : λ4800 - λ5900
5 : λ5200 - λ6400
6 : λ5500 - λ6500
7 : λ5600 - λ6600
8 : λ5900 - λ6900
Durchlässigkeitsbereich: ca 500-900 ÅE.
Nº 9 : λ3900 - λ4500
10 : λ3900 - λ4600
11 : λ4450 - λ5100
12 : λ4800 - λ5500
13 : λ5100 - λ5700
14 : λ5600 - λ6300
15 : λ5800 - λ6400
16 : λ6000 - λ6600
Durchlässigkeitsbereich: ca 200-400 ÅE.
Nº 17 : λ4250 - λ4650
18 : λ4600 - λ4800
19 : λ4700 - λ4800
20 : λ4800 - λ5300
21 : λ4900 - λ5200
22 : λ5050 - λ5500
23 : λ5200 - λ5400
24 : λ5200 - λ5700
25 : λ5400 - λ5800
26 : λ5700 - λ6000
27 : λ5950 - λ6450
28 : λ6100 - λ6600
29 : λ6500 - λ6800
30 : λ6500
31 : λ6750 } - Roth
32 : λ6900

Fig. 2.

Wellen zu immer kleiner werdenden Dispersion schon an sich eine größere Schärfe der nach dem roten Ende gewendeten Kante sonst nach beiden Seiten hin gleichmäßig unscharfer Absorptionsstreifen vortäuschen muß. Am schärfsten sind noch die gegen rot zu liegenden Absorptionsenden einiger roter, gelber und gelbgrüner Farbstoffe, während fast alle blaugrünen, blauen und violetten Farben äußerst verwaschene selektive Absorptionen und überdies noch meistens eine mehr oder weniger starke allgemeine Absorption zeigen. Letzterer Umstand könnte die Behauptung rechtfertigen, daß es einen wirklich rein blaugrünen, blauen oder violetten Teerfarbstoff überhaupt nicht gibt, da man bei genügender Steigerung der Farbdichte in fast allen solchen Fällen zu ganz lichtundurchlässigen, also schwarzen Filtern gelangen kann. Streng genommen wären also fast alle diese Farben als grünstichige, blaustichige oder violettstichige Schwarznuancen zu bezeichnen, wie es denn wieder auch unter den Anilinfarben kaum ein Schwarz selbst gibt, daß bei entsprechender Verdünnung nicht eine deutliche Nuance gegen Rot, Grün oder Blau zeigte.

Die Tatsache einer allzu starken Verwaschenheit der Absorptionskanten, die stets mit einer stärkeren oder schwächeren Gesamtabsorption zusammengeht, macht den betreffenden Farbstoff natürlich zur Herstellung strenger Selektivfilter nicht gerade deswegen in erster Linie ungeeignet, weil bei seiner Verwendung ein bestimmtes Spektralgebiet überhaupt nicht separiert werden könnte, sondern hauptsächlich deshalb, weil das mit ihm konstruierte Filter eine zu starke Absorption auch des durchgelassenen Lichtes besitzen würde, für viele Zwecke also zu dunkel wäre. Ganz umgehen läßt sich dieser Übelstand nach dem über die grünen, blauen und violetten Farbstoffe gesagten selbstverständlich überhaupt nicht, und es handelt sich dort, wo eine bestimmte spektrale Zone anders nicht konstruierbar ist, lediglich darum, aus der Zahl der gerade noch verwendbaren Farbstoffe die am meisten geeigneten auszuwählen.

Im folgenden seien nun die einzelnen Absorptionsspektren der Fig. 1 und 2 kurz beschrieben.

1. Rote Farbstoffe.

a) Echtrot D (Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.). In ganz schwachen Farbstoffdichten ist nur der Beginn einer Absorption zwischen λ 5000 und λ 5400 angedeutet. Dieselbe verbreitert sich mit steigender Dichte aber sehr rasch gegen das

violette Ende, etwas langsamer gegen das rote Ende des Spektrums und umfaßt schließlich alle kürzeren Wellen bis λ 5900. Der Farbstoff muß bei Verwendung seiner Durchlässigkeit für Rot bis λ 5900 zur Herstellung von Filtern vorsichtshalber mit irgendeinem gelben Farbstoff, der Blau und Violett sicher gänzlich absorbiert, kombiniert werden, z. B. mit Tartrazin (Höchst), mit dem er sich übrigens sehr gut mischen läßt.

b) Neucoccin (Agfa) zeigt in schwachen Dichten von etwa 0,5 g ebenfalls nur ein Absorptionsband zwischen λ4900 und λ5500. Die Blau- und Violettabsorption ist aber schon bei der Dichte von 2 g vollständig, und das Absorptionsband umfaßt dann den ganzen brechbareren Teil des Spektrums bis λ 5700. Bei weiterer Steigerung der Dichte wird diese Absorptionsgrenze bei λ 5800 stationär und ziemlich scharf.

c) Bordeaux B (Höchst) gibt bei Dichte 0,5 zunächst ein Absorptionsband bei λ 4900 bis λ 5600, das sich bei Steigerung der Farbkonzentration nach beiden Seiten gleichmäßig verbreitert. Auch höhere Dichten (3 g) lassen noch sehr viel Blau durch, zeigen aber das gleichzeitige Hinzutreten einer Absorption im violetten Teil des Spektrums. Bei Verwendung der Rotdurchlässigkeit des Farbstoffes muß daher wie bei Echtrot D eine Kombination mit Tartrazin vorgenommen werden, um das nichtabsorbierte Blau auszuschalten.

d) Bengalrosa (Ges. für chem. Ind., Basel). Die Farbe zeigt bei schwacher Dichte (0,5 g) zwei schöne Absorptionsstreifen bei λ 5100 bis λ 5200 und λ 5450 bis λ 5700, die sich bei Steigerung der Farbdichte in ein einziges Band, das sich langsam gegen Rot, rascher gegen Blau verbreitert, zusammenziehen. Das Band nimmt bei 3 g Dichte bereits den Raum λ 4900 bis λ 5800 ein. Dabei bleibt die Durchlässigkeit für kürzere Wellen voll erhalten.

Die Absorptionen aller hier benutzten roten Farbstoffe zeigen also in dem Eintreten der Absorption im mittleren Grün und Gelb spektral große Verwandtschaft mit Phloxin, Rubin, Fuchsin, Safranin und den Farbstoffen der Crozein-, Rhodamin- und Eosinreihe.

2. Orangegelbe und gelbe Farbstoffe.

a) Brillantorange (Höchst) gibt Absorption des brechbaren Teiles schon in ganz schwachen Dichten fast ohne Blaudurchlässigkeit bis etwa λ 5500. Der Farbstoff löst sich in Wasser direkt höchstens im Verhältnis von 0,25 : 100. Die Lösung ist dabei fast konzentriert.

b) Eosin blaustichig (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen) zeigt ebenso wie

c) Eosin gelbstichig, ein Fabrikat derselben Firma, in schwachen Dichten von nur 0,5 g vollständige Absorption bei λ 4900 bis λ 5400 bzw. λ 4800 bis λ 5450. Stärkere Farbdichten verbreitern das Band nahe gleich schnell nach beiden Seiten, wobei sich gleichzeitig, wie bei Bordeaux B, eine weitere Absorption am kurzwelligen Ende des Spektrums hereinschiebt.

d) Martiusgelb (Agfa), ein in reinem Wasser von guter Zimmertemperatur höchstens im Verhältnis von 0,5 : 100 löslicher Farbstoff, gibt, wie überhaupt fast alle gelben Farbstoffe in ganz schwachen Dichten nur Dämpfung der kürzeren Wellen. Bei 1 g Dichte ist jedoch die Blauabsorption bis λ 5150 schon fast vollständig. Noch bei einer Farbdichte von 3 g zeigt die Absorptionskante, die sich dann bereits bis λ 5300 verschoben hat, die Tendenz des Wanderns gegen Rot bei weiterer Erhöhung der Konzentration.

e) Tartrazin (Höchst), noch bei einer Dichte von 1 g schwach blaudurchlässig, gibt schon bei 2 g vollständige Absorption des brechbareren Teiles des Spektrums bis λ 5000. Die Absorption wird bei einer Dichte von 4 g fast an derselben Stelle, bei λ 5050 stationär. Der Farbstoff ist mit den meisten anderen gut mischbar.

f) Naphtolgelb S (Cassela & Co., Frankfurt) gibt anfänglich nur Dämpfung, später vollständige Absorption der kurzen Wellen unter gleichzeitigem raschem Wandern der Absorptionskante gegen das rote Ende des Spektrums. Bei einer Dichte von 3 g absorbiert das Filter den ganzen brechbareren Teil bis λ 4900.

g) Chinolingelb (Agfa). In der Art der Änderung der Absorption mit zunehmender Farbdichte ganz ähnlich dem Naphtholgelb. Die Absorption betrifft bei der Dichte 3 alle kürzeren Wellen bis λ 4600.

h) Rapidfiltergelb (Höchst) ist bei 0,5 g Dichte ebenfalls noch stark blaudurchlässig, doch tritt schon bei 1 g fast vollständige Blauabsorption ein, die bei Steigerung der Dichte rasch gegen die längeren Wellen Raum gewinnt und schon bei 4 g mit ziemlich unscharfer, verwaschener Kante bis λ 4750 reicht.

i) Auramin O (Agfa) zeigt bei der Dichte 1 noch ganz schwache Durchlässigkeit am äußersten violetten Ende des Spektrums neben fast vollständiger Absorption zwischen λ 4100 bis λ 4700. Bei 2 g Dichte werden alle kürzeren Wellen bis λ 4750 absorbiert.

3. Grüne Farbstoffe.

a) Naphtholgrün (Frankfurt), einer der wenigen, Rot gänzlich absorbierenden Anilinfarbstoffe, besitzt ein ziemlich kompliziertes

Absorptionsspektrum. Während bei Steigerung der Farbkonzentration ein Absorptionsband rasch vom ultravioletten Teil des Spektrums, ein zweites am roten Ende hereintritt, deutet sich gleichzeitig neben schwacher, allgemeiner Gesamtabsorption eine ganz flache, neue Absorption bei etwa λ 5000 an. Der Farbstoff ist vorzüglich geeignet, das rote Ende des Spektrums gegen die längeren Wellen hin abzuschneiden.

b) Brillantgrün (Höchst) und

c) Säuregrün J.E. (Höchst) zeigen anfänglich neben allgemeiner Dämpfung des Blau und Violett ein schwaches Absorptionsband bei λ 4100 bis λ 4400 und ein zweites, stärkeres zwischen λ 5600 bis λ 6700. Beide Bänder verbreitern sich rasch, so daß Brillantgrün schließlich neben ganz schwacher Blaudurchlässigkeit und Säuregrün bei vollständiger Blauabsorption nur für das Gebiet λ 4500 bis λ 5300 und für das äußerste Rot ab λ 7000 noch brauchbar durchlässig bleiben. Säuregrün ist in Wasser nur im Verhältnis von höchstens 0,4 : 100 lösbar. Brillantgrün ist stark lichtempfindlich.

d) Lichtgrün S (Baden), ein äußerst durchsichtiger Farbstoff, der spektral große Ähnlichkeit mit Jodgrün besitzt und noch bei der Dichte von 1 g nur Absorption zwischen λ 6100 bis λ 6600, sowie Dämpfung des weiteren Rot bis etwa λ 7000 zeigt. Das Absorptionsband ist bei der Dichte von 3 g auf λ 5700 bis etwa λ 7000 verbreitert und gleichzeitig schiebt sich dabei eine starke Dämpfung des kurzwelligen Teiles vom violetten Ende des Spektrums herein.

e) Methylgrün (Höchst), stark blaugrün, ist noch bei der Dichte 3 gut blaudurchlässig, obwohl sich dabei bereits das Hereinkommen einer Absorption aus dem Ultraviolett andeutet. Schwächere Dichten von 1 g ergeben nur schwache Absorption zwischen λ 6200 bis λ 6300, die sich bei Steigerung der Konzentration aber schnell vertieft und rasch, insbesondere gegen die kürzeren Wellen, verbreitert, so daß sie bei der Dichte 3 bereits das Gebiet λ 5300 bis λ 6500 umfaßt. Die blaue Kante des Absorptionsbandes bleibt äußerst verwaschen; der Abfall derselben nimmt fast 500 A.-E. ein.

4. Blaue Farbstoffe.

a) Patentblau A (Höchst) ist eigentlich dem Spektrum nach ein grünblauer Farbstoff. Schon ganz geringe Dichten von kaum 0,4 g zeigen einen guten Absorptionsstreifen zwischen λ 6100 bis λ 6500. Derselbe verbreitert sich bei Steigerung der Farbkonzen-

tration mit ziemlich guter beiderseitiger Schärfe, insbesondere rasch gegen Blau und reicht bei der Dichte 3 von λ 5400 bis λ 7000. Schon bei der Dichte 2 tritt Absorption der kürzeren Wellen hinzu, die bei der Dichte 3 schon bis λ 4200 angelangt ist. Bei noch höherer Konzentration (Dichte 5 g) wird nur mehr die grüne Region des Spektrums λ 4500 bis λ 5200 neben äußerstem Rot von etwa λ 7100 ab durchgelassen. Bei so hohen Dichten ist die Ähnlichkeit dieses Absorptionsspektrums mit den Spektren rein grüner Farbstoffe äußerst auffällig. Der Farbstoff ist seiner guten Verträglichkeit mit anderen in der Mischung besonders wichtig.

b) Methylenblau 4 B (Höchst) zeigt in schwachen Dichten zwei deutliche Absorptionsbänder bei λ 5800 bis λ 6100 und λ 6500 bis λ 7100 mit schwacher Dämpfung des dazwischen liegenden Teiles. Beide Bänder verschmelzen schon bei einer Dichte von nur 0,5 ziemlich gut in ein breites Band, dessen sehr verwaschene blaue Seite bei weiterer Steigerung der Dichte sehr rasch gegen die kürzeren Wellen wandert und bei einer Dichte von 1,5 bereits bis ungefähr λ 4900 gelangt ist. Dabei schiebt sich gleichzeitig ein Absorptionsband aus dem Ultraviolett bis etwa λ 3900 herein. Der Farbstoff ist äußerst lichtunbeständig und verfärbt in direktem Sonnenlicht schon in einer halben Stunde.

c) Alkaliblau 6 B (Oehler & Co., Offenbach a. M.). Die anfänglich (0,5 g) schwache Absorption zwischen λ 5100 bis λ 5700 wird bei Steigerung der Dichte rasch zum kräftigen Band unter gleichzeitiger Verbreiterung insbesondere gegen das rote Ende des Spektrums. Bei der Dichte 2 reicht die Absorption von λ 5000 bis etwa λ 6900 mit starker Dämpfung des weiteren Rot und des Ultraviolett bis vielleicht λ 3800. Methylenblau 4 B und Alkaliblau 6 B sind daher als gut reinblaue Farbstoffe zu bezeichnen.

d) Toluidinblau (Höchst). Eigentlich ein blauschwarzer Farbstoff, der anfänglich fast keine ausgesprochene selektive, sondern lediglich allgemeine Absorption zeigt. Erst bei der Dichte 2 tritt Rotabsorption von ungefähr λ 6800 ab und merkliche Dämpfung bei λ 5100 bis λ 5600 auf. Bei der Dichte 5 wird bereits alles Rot von größerer Wellenlänge als λ 6600 vollständig absorbiert, Gelb und Grün bis etwa λ 5000 stark gedämpft, mit einer noch ziemlich gut erkennbaren Stelle etwas größerer Transparenz bei λ 6200 bis λ 6600, und Ultraviolett von ungefähr λ 3800 bis λ 3900 wieder nahe völlig aufgefangen. Der Blaucharakter der Farbe tritt also erst in starken Konzentrationen etwas lebhafter hervor, wird aber gleich-

zeitig durch die starke, allgemeine Absorption wieder empfindlich getrübt. Der Farbstoff ist wie Naphtholgrün wegen der Eigenschaft der Rotabsorption wichtig.

5. Violette Farbstoffe.

a) Hofmannsviolett (Baden) gibt schon bei Dichte 0,5 ein starkes Absorptionsband zwischen λ 5100 bis λ 6300, das sich bei steigender Dichte gegen Rot und Blau gleichmäßig verbreitert. Es reicht schon bei Dichte 2 von λ 4900 bis λ 6600. Überdies sinkt nach und nach die Gesamtdurchlässigkeit für Rot, der Farbstoff wird also bei steigender Konzentration blauer, um so mehr, als sich dabei auch ein Absorptionsband aus dem Ultraviolett gegen das sichtbare Spektrum herein verbreitert. Letzteres reicht bei der erwähnten Dichte bereits bis λ 3800.

b) Gentianaviolett (Höchst) zeigt zunächst bei schwacher Dichte (0,5) ein mäßig tiefes Absorptionsband bei λ 5100 bis λ 6100. Bei steigender Konzentration verbreitert sich dasselbe fast gleichmäßig nach beiden Seiten und umfaßt bei Dichte 3 die Gegend zwischen λ 4850 bis λ 6400. Dabei bleibt die Farbe noch sehr gut rotdurchlässig, und frei von Absorption am violetten Ende des Spektrums, kann also als gutes Violett bezeichnet werden.

Was die ohne Quarzoptik nicht leicht zu prüfende Durchlässigkeit aller dieser Farbstoffe für Ultraviolett — für Glasoptik käme eventuell noch der Teil zwischen λ 3800 herab bis λ 3500 in Betracht — betrifft, so ist sie kaum beträchtlich. Selbst Bengalrosa, welches, wie oben erwähnt, eine deutliche Absorption am violetten Ende des Spektrums keineswegs zeigt, läßt bei photometrischer Untersuchung der Spektrogramme und bei visueller Prüfung des ultravioletten Teiles des Spektrums mit dem Fluoreszenzokular ein langsames Ansteigen der Absorption schon von etwa λ 4000 ab erkennen. Tartrazin, Rapidfiltergelb, Säuregrün, Naphtholgrün und Patentblau werden im ultravioletten Teil zwischen λ 3500 bis λ 3800 wieder etwas durchlässiger, ohne allerdings direkt transparent zu werden. Bei Filtern, die mit diesen Farben konstruiert worden sind, besteht also, wenn sie nicht zur visuellen Arbeit, sondern photographisch verwendet werden sollen, immer die schwache Gefahr, ultraviolettes Licht mit auf die Platte zu bekommen. Man kann diesen Übelstand aber sehr leicht durch Kombination des Filters mit einer eine wässerige Lösung von Chininsulfat enthaltenden Kuvette, die dann alles Ultraviolett

bis λ 4000 absorbiert, beseitigen. Es genügt für diesen Zweck schon eine nur wenige Millimeter dicke Flüssigkeitsschicht 5:100. Die Lösung von Chininsulfat in Wasser, dem bis zur vollständigen Auflösung vorsichtig tropfenweise Schwefelsäure zugesetzt werden muß, fluoresziert stark, ist aber für die Durchsicht vollständig farblos.

Die für den Guß der Selektivfilter notwendigen Vorratslösungen der oben erwähnten Farbstoffe habe ich in folgenden Konzentrationen angesetzt:

0,4 : 100: Säuregrün.
0,5 : 100: Brillantorange, Martiusgelb, Brillantgrün, Methylgrün, Methylenblau, Toluidinblau, Gentianaviolett.
1 : 100: Echtrot, Bordeaux, Bengalrosa, Naphtholgelb, Chinolingelb, Rapidfiltergelb, Auramin, Naphtholgrün, Lichtgrün, Alkaliblau, Patentblau, Hofmannsviolett.
2 : 100: Neucoccin, Eosin, Tartrazin.

Bei der Zusammenstellung der Selektivfilter war darauf Rücksicht zu nehmen, daß womöglich nur zwei mit Farbgelatine gegossene Platten im Einzelfilter zu kombinieren waren. Dort, wo mehr als zwei Farbstoffe zur Selektion des betreffenden Spektralgebietes herangezogen werden mußten, war dabei allerdings die Mischung einzelner Farblösungen miteinander nicht zu vermeiden, wenn das ziemlich unangenehme Verkitten dreier Glasplatten miteinander umgangen werden sollte. Bei derartigen Mischungen ist, wie übrigens schon oben erwähnt, stets große Vorsicht geboten, da nicht selten auch in dem Falle, wo sich zwei Farbstoffe in ihrer Mischung nicht gegenseitig zerstören, sondern scheinbar ganz gut miteinander vertragen, nicht immer eine einfache Summierung der Absorptionen stattfindet, sondern gewissermaßen ein neues Absorptionsspektrum entstehen kann, das der Summe der Teilspektren dann zwar zumeist sehr ähnlich ist, ihr aber doch nicht ganz entspricht. Farbentechnisch hat man es in derartigen Fällen mit Verfärbungen zu tun. In einigen wenigen Fällen war aus diesen Gründen eine Zusammensetzung des Filters aus drei Teilen daher nicht zu vermeiden.

Ich gebe nun in der folgenden Tafel die Rezepte zur Herstellung der von mir verwendeten, nur für ein bestimmtes Spektralgebiet durchlässigen Selektivfilter[2]), und zwar geordnet nach den Unterabteilungen A, B und C, in welchen der Reihe nach Filter mit einer

Durchlässigkeit über ein Gebiet von ungefähr 1000 A.-E., 500 bis 900 A.-E. und 200—400 A.-E. zusammengetragen sind. Daß sich an der Hand der Tafel für die Absorptionsspektren der benutzten Farbstoffe übrigens auch anderweitige Durchlässigkeitszonen gewiß leicht konstruieren lassen, ist klar. In der folgenden Tabelle ist in der mit der Überschrift „Gußrezept" versehenen Kolumne die Menge der wässerigen Lösung des Farbstoffes angegeben, welche der Vorratslösung zu entnehmen und mit 7 cm 12 $^0/_0$iger wässeriger Gelatinelösung zum Guß eines Quadratdezimeters Filterfläche zu vermischen ist. Die Kolumne Farbdichte gibt noch die Farbmenge in Gramm, die dabei in 1 qm Filterfläche gleichmäßig verteilt enthalten wäre. a, b und eventuell c bezeichnen immer die zu einem Filter gehörigen, miteinander zu verkittenden Einzelscheiben.

Nr.	Durchlässigkeit in A.-E.	Gußrezept	Farbdichte in g	Anmerkung
		A. Filter mit einem Durchlässigkeitsbereich von etwa 1000 A.-E.		
1	Violett—4900	Hofmannsviolett 1 : 100 . . 3 ccm	3	Rot ab 6800
2	Violett—4800	a) Eosin gelblich 2 : 100 . . . 2 ,,	4	Rot ab 7000
		b) Methylenblau 4 B 0,5 : 100 . 2 ,,	1	
3	4500—5600	a) Chinolingelb 1 : 100 . . . 1 ,,	1	schwaches Rot ab 7000
		b) Patentblau 1 : 100 . . . . 2 ,,	2	
4	4800—5900	a) Auramin O 1 : 100 . . . . 3 ,,	3	
		b) Mischung von		
		Naphtholgrün 1 : 100 . . . 1 ,,	1	
		Lichtgrün S 1 : 100 . . . . 1,5 ,,	1,5	
5	5200—6400	a) Tartrazin 2 : 100 . . . . . 1 ,,	2	
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . . 2 ,,	2	
6	5500—6500	a) Brillantorange 0,5 : 100 . . 4 ,,	2	
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . . 2 ,,	2	
7	5600—6600	a) Mischung von		
		Eosin gelblich 2 : 100 . . . 1 ,,	2	
		Tartrazin 2 : 100 . . . . . 2 ,,	4	
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . . 1 ,,	1	
8	5900—6900	a) Echtrot D 1 : 100 . . . . 2 ,,	2	
		b) Tartrazin 2 : 100 . . . . . 1 ,,	2	
		B. Filter mit einem Durchlässigkeitsbereich von 500—900 A.-E.		
9	3900—4500	a) Eosingelblich 2 : 100 . . . 2 ccm.	4	Rot ab 7000
		b) Methylenblau 4 B 0,5 : 100. 2 ,,	1	
10	3900—4600	a) Eosinbläulich 2 : 100 . . . 1,5 ,,	3	Rot ab 7000
		b) Methylenblau 4 B 0,5 : 100. 2 ,,	1	
11	4450—5100	a) Rapidfiltergelb 1 : 100 . . 1 ,,	1	schwaches Rot ab 6800
		b) Alkaliblau 6 B 1 : 100. . . 1 ,,	1	
12	4800—5500	a) Auramin O 1 : 100 . . . . 2 ,,	2	Rot ab 7200
		b) Methylenblau 4 B 0,5 : 100. 1,5 ,,	0,75	
13	5100—5700	a) Mischung von		
		Tartrazin 2 : 100 . . . . . 1 ,,	2	
		Naphtholgrün 1 : 100 . . . 1 ,,	1	
		b) Säuregrün JE 0,4 : 100. . . 1,25 ,,	0,5	

Nr.	Durchlässigkeit in A.-E.	Gußrezept		Farbdichte in g	Anmerkung
14	5600—6300	a) Mischung von			
		Tartrazin 2 : 100	1 ccm.	2	
		Naphtholgrün 1 : 100 . . .	2 ,,	2	
		b) Eosingelblich 2 : 100 . . .	2 ,,	4	
15	5800—6400	a) Bengalrosa 1 : 100	2 ,,	2	
		b) Mischung von			
		Tartrazin 2 : 100	1 ,,	2	
		Naphtholgrün 1 : 100 . . .	1,5 ,,	1,5	
16	6000—6600	a) Mischung von			
		Echtrot D 1 : 100	2 ,,	2	
		Tartrazin 2 : 100	1 ,,	2	
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . .	1 ,,	1	

C. Filter mit einer Durchlässigkeit von 200—500 A.-E.

Nr.	Durchlässigkeit in A.-E.	Gußrezept		Farbdichte in g	Anmerkung
17	4250—4650	a) Eosinbläulich 2 : 100 . . .	1,5 ccm	3	schwaches Rot ab 7200
		b) Patentblau A 1 : 100 . . .	4 ,,	4	
18	4600—4800	a) Chinolingelb 1 : 100	2 ,,	2	Rot ab 6500
		b) Gentianaviolett 0,5 : 100. .	3 ,,	1,5	
19	4700—4800	a) Chinolingelb 1 : 100 . . .	3 ,,	3	ziemlich dunkel
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . .	2 ,,	2	
		c) Gentianaviolett 0,5 : 100. .	4 ,,	2	
20	4800—5300	a) Naphtholgelb 1 : 100 . . .	2 ,,	2	schwaches Rot ab 6600
		b) Alkaliblau 6 B 1 : 100 . .	1,5 ,,	1,5	
21	4900—5200	a) Naphtholgelb 1 : 100 . . .	3 ,,	3	schwaches Rot ab 6700
		b) Alkaliblau 6 B 1 : 100 . .	2 ,,	2	
22	5050—5500	a) Tartrazin 2 : 100	1 ,,	2	schwaches Rot ab 7100
		b) Patentblau 1 : 100	3 ,,	3	
23	5200—5400	a) Brillantorange 0,5 : 100 . .	4 ,,	2	
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . .	2 ,,	2	
24	5200—5700	a) Martiusgelb 0,5 : 100 . . .	4 ,,	2	schwaches Rot ab 7000
		b) Patentblau 1 : 100	1,5 ,,	1,5	
		oder			
		a) Martiusgelb 0,5 : 100 . . .	2 ,,	1	schwaches Rot ab 7000
		Brillantgrün 0,5 : 100 . . .	2 ,,	1	
25	5400—5800	a) Brillantorange 0,5 : 100 . .	2 ,,	1	
		b) Mischung von			
		Naphtholgrün 1 : 100 . . .	1 ,,	1	
		Patentblau 1 : 100	1 ,,	1	
26	5700—6000	a) Neucoccin 2 : 100	1 ,,	2	
		b) Mischung von			
		Naphtholgrün 1 : 100 . . .	1 ,,	1	
		Patentblau 1 : 100	0,5 ,,	0,5	
27	5950—6450	a) Neucoccin 2 : 100	2 ,,	4	
		b) Naphtholgrün 1 : 100 . . .	1,5 ,,	1,5	
28	6100—6600	a) Bordeaux 1 : 100	3 ,,	3	
		b) Mischung von			
		Tartrazin 2 : 100	1 ,,	2	
		Naphtholgrün 1 : 100 . . .	1 ,,	1	
29	6500—6800	a) Mischung von			
		Neucoccin 2 : 100	2 ,,	4	
		Naphtholgrün 1 : 100 . . .	0,75 ,,	0,75	
		b) Gentianaviolett 0,5 : 100. .	1 ,,	0,5	
30	6500—Rot	a) Neucoccin 2 : 100	2 ,,	4	
		b) Hofmannsviolett 1 : 100 . .	1 ,,	1	

Nr.	Durchlässigkeit in A.-E.	Gußrezept		Farbdichte in g	Anmerkung
31	6750—Rot	a) Mischung von			
		Echtrot D 1 : 100 2	ccm	2	
		Tartrazin 2 : 100 1	,,	2	
		b) Methylgrün 1 : 100 2	,,	2	
32	6900—Rot	a) Mischung von			
		Echtrot D 1 : 100 3	,,	3	
		Tartrazin 2 : 100 1	,,	2	
		b) Patentblau 1 : 100 2	,,	2	

In der unteren Hälfte der Fig. 2 sind die Absorptionsspektren der hier tabulierten Filter zusammengestellt, wie sie am Coudéspektrographen der Wiener Universitätssternwarte unter Benutzung der Sonne als Lichtquelle auf panchromatischen Platten (Wratten und Wainwright, Panchromatic B) erhalten worden sind.

Als relativ dunkel, also als Filter mit schwacher Gesamtabsorption, die sich auch auf das durchgelassene Spektralgebiet erstreckt, wären die Filter 9, 29, 32 und insbesondere 29 zu bezeichnen, letzteres allerdings infolge des äußerst engen durchgelassenen Spektralgebietes. Schwach verdunkelnd wirken auch noch die Filter 10, 17, 28 und 31.

Daß sich durch Kombination einzelner dieser Filter miteinander noch engere spektrale Grenzen ziehen lassen, ist klar. Ein Zusammenlegen der Filter Nr. 13 und Nr. 20 wird beispielsweise eine Durchlässigkeit für den ganz engen Spektralbereich von λ 5100 bis λ 5300 ergeben. Es ist aber leicht einzusehen, daß dabei in den meisten Fällen infolge der nur unscharfen Absorptionen aller Anilinfarbstoffe und oft noch mehr infolge der allgemeinen Absorption über das ganze Spektrum, die von den meisten derselben neben ihrer selektiven Absorption ausgeübt wird, Kombinationen entstehen müssen, die allerdings das gewünschte Spektralgebiet gut ausschneiden, aber relativ dunkel sind, obwohl die oben zusammengestellte Filterserie nach zahlreichen Versuchen aus einer großen Filterreihe speziell unter möglichster Berücksichtigung des Postulates größter relativer Lichtdurchlässigkeit für das separierte Spektralgebiet ausgewählt worden ist.

Eben deswegen, weil bei dem Versuche, wirklich fast monochromatische Filter direkt herzustellen, ziemlich viele dunkle Filter abfallen würden, habe ich es unterlassen, die obige Tafel durch Zusammenstellung darauf bezüglicher Rezepte vielleicht über Gebühr zu erweitern, es dem einzelnen überlassend, sich das gewünschte engere Spektralgebiet durch Kombination der gegebenen Filter, oder durch Neukom-

bination aus den Absorptionsspektren der Farbstoffe direkt selbst zu konstruieren und zu versuchen, ob die dabei übrigbleibende relative Helligkeit der Kombination für den speziellen Zweck genügt oder nicht.

In einer späteren Arbeit soll über die noch im Gange befindlichen photometrischen Arbeiten berichtet werden, die hier an der Wiener Sternwarte mit Hilfe der oben zusammengestellten Selektivfilter sowohl auf astronomischem, als auch auf rein photographischem Gebiet ausgeführt werden.

Anmerkungen.

1) A. v. Hübl, „Die photographischen Lichtfilter", aus Enzyklopädie der Photographie, Heft 74.

2) Manche dieser Filter, speziell die mit violetter oder blauer Durchlässigkeitszone, lassen auch das äußerste Rot noch durch, allerdings meist stark gedämpft. Da mir nur zwei Rot wirklich absorbierende Farbstoffe untergekommen sind (Naphtholgrün und Toluidinblau), war dieser Übelstand in manchen Fällen nicht zu beseitigen. Photographisch ist er bei Verwendung gewöhnlicher, für Rot nicht empfindlicher Platten natürlich völlig bedeutungslos.

Über die Photobromierung des Toluols.[1]

Von

K. Andrich und M. Le Blanc.

Mit 5 Figuren.

Einleitung.

Über die Bromierung des Toluols liegen schon viele Untersuchungen vor. Die Lichtempfindlichkeit dieser Reaktion wurde von Schramm[2]) entdeckt, der auch mit Zakrzewski ihre spektrale Empfindlichkeit zu bestimmen versuchte.[3]) Aus neuerer Zeit ist die Untersuchung von van der Laan[4]) zu erwähnen. Er fand, daß im Dunkeln bei niedriger Temperatur sich vorwiegend Bromtoluol bildet, daß aber mit steigender Temperatur die Benzylbromidausbeute ansteigt. Im Tageslicht erhielt er bei 25⁰ nur Benzylbromid. Bei diesen Versuchen wurden 3 ccm Brom mit 50 ccm Toluol zur Reaktion gebracht. Die Menge Brom, die reagiert hatte, wurde durch Titration des entstandenen Bromwasserstoffs bestimmt; bei der Reaktion

$$C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$$

muß die Hälfte des verbrauchten Broms in Bromwasserstoff übergehen. Das Benzylbromid wurde durch Fällung mit Dimethylanilin als Dimethylphenylbenzylammoniumbromid bestimmt.

Daran schließt sich eine Untersuchung von Holleman und Polak[5]) über die Dunkelbromierung des Toluols bei verschiedener Temperatur. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Kernbromierung durch Polybromwasserstoffsäuren, die Seitenkettenbromierung durch freies Brom verursacht sei. Interesse hat auch die Arbeit von Cohen, Dawson, Blockey und Woodmansey.[6]) Sie fanden, daß bei der Chlorierung und Bromierung von Toluol geringe Wassermengen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen und die Benzylbromidausbeute herabsetzen. Sie erörtern ferner die Theorien, die zur Erklärung der Kern- und Seitenkettensubstitution aufgestellt worden waren, und schließen sich der Meinung von Holleman und Polak an.

In diesem Zusammenhang sind noch Untersuchungen von Plotnikow[7]) über Lichtabsorption von Farbstoff- und Bromlösungen zu erwähnen. Er nimmt nach einer Aufnahme des Absorptionsspektrums von Brom in Benzol an, daß Brom im Sichtbaren zwei Absorptionsstreifen hat, und findet für Ultraviolett kontinuierliche Absorption. In einer weiteren Abhandlung[8]) folgen Rezepte von monochromatischen Lichtfiltern für die Quecksilberlampe und Versuche über die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit bei der Bromaddition an Zimtsäure und an Benzol, wobei er findet, ohne aber Versuche mit ultraviolettem Licht anzustellen, daß die blauen Strahlen die stärkste Wirkung ausüben.

Sehr wichtig sind die Untersuchungen von Bruner und seinen Mitarbeitern. Zuerst sind die Arbeiten über die Dunkelbromierung von Toluol und Homologen in verschiedenen Lösungsmitteln[9]) zu erwähnen. Die Reaktion wurde in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Benzonitril, Essigsäure, Nitrobenzol an Toluol, Äthylbenzol, Propyl- und Butylbenzol untersucht. Eisessig und Nitrobenzol drücken die Seitenkettenproduktausbeute für Toluol, die bei 25° in CS_2 im Durchschnitt 85 %, in CCl_4 56,6 %, in Toluol allein 45,6 %, in Benzol 35,5 % beträgt, fast auf Null herab. Die Bestimmung der Seitenkettenausbeute geschah durch Kochen des Reaktionsgemisches mit überschüssigem alkoholischem Silbernitrat und Zurücktitrieren des Silbers nach Volhard. Die Genauigkeit betrug etwa ± 3 %. Bei Propylbenzol geht das Brom in die Seitenkette, „die Reaktionsprodukte halten den Bromwasserstoff hart-

näckig auf“, so daß Ausbeutewerte für die Seitenkette bis zu 129 % gefunden werden. Die Seitenkettensubstitution soll von molekularem Brom, die Kernsubstitution von Bromatomen oder Bromionen bewirkt werden.

Die Photobromierung des Toluols wurde durch Zusatz von Nitrobenzol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig sehr stark verzögert, die Benzylbromidausbeute sank in Nitrobenzollösung auf 70 %. Ferner untersuchten Bruner und Czarnecki[10]) die Photokinetik der Bromsubstitution. Sie fanden, daß die Lichtreaktion durch Spuren von Sauerstoff außerordentlich stark gehemmt wird. Versuche, den Sauerstoff zu entfernen und dadurch reproduzierbare Resultate zu erhalten, waren erfolglos; dies gelang erst durch Zusatz geringer Mengen von Jod, wodurch nach genannten Autoren der Sauerstoff zu Jodoxyden gebunden wird. Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestützt, daß mit ein wenig Jod versetzte Gemische von Brom und Toluol nach vollständiger Entfärbung im Licht oxydierende Eigenschaften haben; es wird z. B. aus KJ-Lösung Jod freigemacht. Die Reaktion verläuft nach Jodzusatz monomolekular, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Jod herabgesetzt wird. Der Temperaturkoeffizient hat den Wert 1,82, ist also für photochemische Reaktionen außerordentlich hoch. Das Brom geht nur in die Seitenkette.

Versuche über die Bromierung in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben wieder, daß Nitrobenzol die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzte; ebenso war die Geschwindigkeit bei der Bromierung der Nitrotoluole sehr gering. Ausbeutebestimmungen wurden hierbei nicht gemacht. Versuche mit farbigem Licht ergaben, daß bei vollständiger Absorption die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Energie jeder Wellenlänge war.

Daran schließt sich eine Untersuchung von Bruner und Łahocinski[11]) über die Nachwirkung bei der Photobromierung des Toluols an. Die Nachwirkung tritt nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auf; sie kann durch Zusatz von Jod oder Bromwasserstoff vernichtet werden. Bei der Nachwirkung können erhebliche Mengen von Sauerstoff aufgenommen werden; dabei färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Das Brom geht in die Seitenkette. Die Analysen gaben hierbei allerdings in manchen Fällen Werte, die bis zu 20 % zu niedrig waren. Die Autoren halten aber das Analysenverfahren für ungenau.

Über die Frage der spektralen Empfindlichkeit bei Brom-

reaktionen hat sich dann eine Polemik zwischen Bruner und Plotnikow[12]) entsponnen. Bruner findet durch Nachrechnung von Plotnikows Versuchen, daß kein Grund vorhanden ist, eine spezifische Wirkung der blauen Strahlen anzunehmen, weil Plotnikow nicht berücksichtigt hat, daß bei seinen Versuchen vom Grün 38 %, vom Gelb nur 15 % absorbiert worden ist. Außerdem hat Plotnikow eine eventuelle Hemmung durch Sauerstoff nicht in Betracht gezogen.

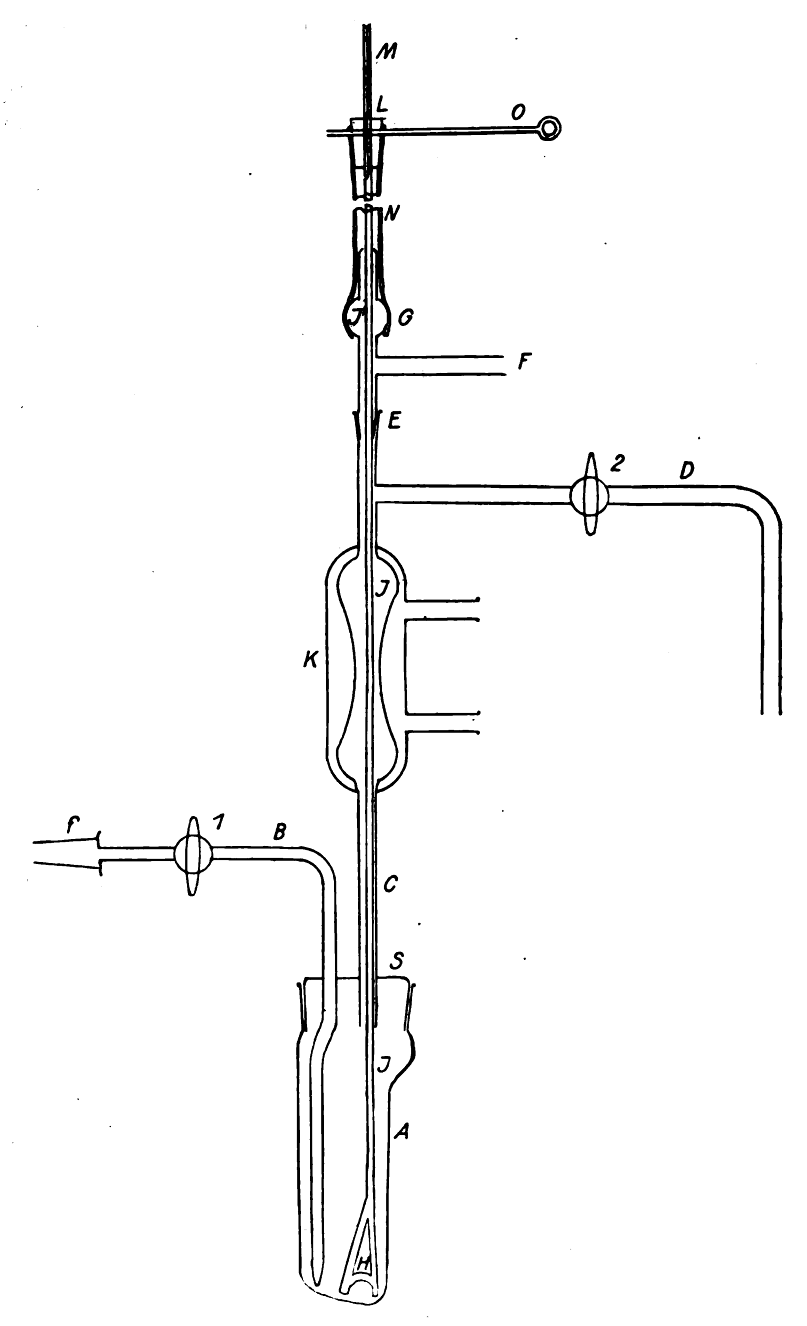
Bei der Einwirkung von Brom auf Benzolderivate muß man die Möglichkeit ins Auge fassen, daß außer der Kern- und Seitenkettensubstitution auch eine Addition von Br an den Benzolkern eintritt. Beim Toluol sind zwar solche Verbindungen noch nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man ein Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$ und ein entsprechendes Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$.[13]) Die Bildung dieser Verbindungen aus Benzol und Halogen wird durch Licht begünstigt.

Eine Additionsverbindung von Chlorwasserstoff an Benzol will Kablukoff[14]) erhalten haben. Slator[15]) gelang der Nachweis eines derartigen Stoffes nicht.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, den Verlauf der Photobromierung von Toluol im Ultraviolett zu untersuchen, worüber noch nichts bekannt ist. Dazu war es nötig, das Absorptionsspektrum des Broms im Ultraviolett, eventuell in verschiedenen Lösungsmitteln, zu bestimmen, worüber nur dürftige und einander widersprechende Angaben vorliegen.[16]) Dann sollte aber in der Hauptsache festgestellt werden, ob die Benzylbromidausbeute in allen Spektralbezirken die gleiche bleibt, oder ob noch andere Produkte entstehen können, bzw. ob das Verhältnis der entstehenden Produkte sich ändert.

Apparat.

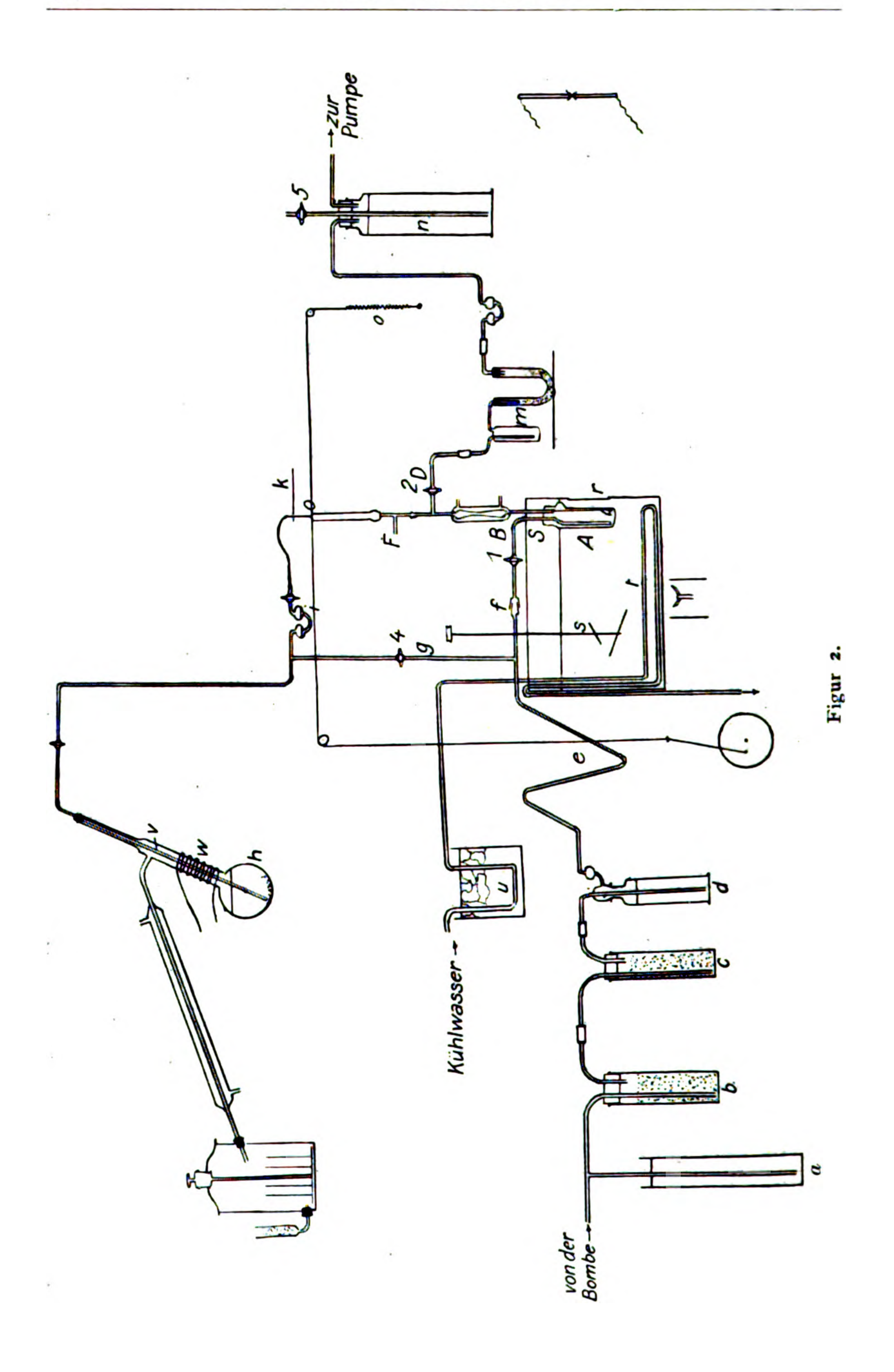
Die Gestalt des zu den Versuchen benutzten Apparates ist aus Fig. 1 zu erkennen. *A* war das Reaktionsgefäß, ein von Heraeus geliefertes Quarzglasgefäß von etwa 100 ccm Inhalt. Um allzu große Reflexionsverluste beim Eindringen des Lichts zu vermeiden, war es seitlich abgeflacht, so daß es eine ebene Vorderfläche von 7 cm Höhe und 2,5 cm Breite hatte. *S* war ein eingeschliffener Glasstopfen, *B* ein Gaseinleitungsrohr, das unten in einer feinen Spitze endete, *C* das Gasabzugsrohr, *K* ein kleiner Rückflußkühler. Durch *D* wurden die entweichenden Gase weiter geleitet.



Figur 1.

Der Zweig *F* des durch Schliff *E* drehbaren *T*-Stücks war für gewöhnlich durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen; der andere Zweig war bei *G* zu einer kleinen Kugel erweitert und unmittelbar darüber etwas verengt. Der Rührer *H*, eine kleine aus Glasstäbchen gebildete Gabel, die unten mit einer halben Hohlkugel aus Glas verschmolzen war, wurde durch den langen, durch das ganze Abzugsrohr gehenden Glasstab *I* betätigt. Dieser war oben mit einem kurzen, am unteren Ende seitlich aufgeblasenen Kapillarrohr *M* verschmolzen. Um einen gasdichten Abschluß des Rührers zu erreichen, war über *M* ein Gummistopfen *L* geschoben, und *L* und *G* wurden durch einen 16 cm langen Gummischlauch *N* verbunden. Seitlich durch *L* und *N* war ein starker Draht *O* mit einer Öse gebohrt. *O* wurde durch einen an der Öse eingehängten horizontalen, durch eine Feder *o* (s. Fig. 2) gespannten Bindfaden, dessen anderes Ende zu einer Kurbel führte, um etwa 45^0 um die Achse *M* hin- und zurückgedreht, dabei nahm der Gummistopfen den Rührer mit. Die Verengung oberhalb *G* verhinderte das Herabfallen etwa abgeriebener Gummiteilchen. Bei guter Justierung konnte dieser Rührer bis zu 8 Schwingungen pro Sekunde machen. Durch *M* konnte ein Gasstrom eingeleitet werden, der verhindern sollte, daß HBr bis in den Gummischlauch hinaufdiffundierte und dort absorbiert wurde.

Die Gesamtanordnung des Apparats zeigt Fig. 2. Das durch *A* und *B* nach *D* zu leitende Gas ging zunächst durch ein Sicherheitsventil *a*, dann durch Natronkalk *b*, geschmolzenes Chlorkalzium *c* und durch eine Waschflasche *d* mit konzentrierter Schwefelsäure. Mit P_2O_5 zu trocknen, war zwecklos, weil beim Herstellen des Reaktionsgemischs Feuchtigkeit nicht ganz ausgeschlossen werden konnte; außerdem entstand bei der Reaktion, wenn mit Sauerstoff gearbeitet wurde, als Nebenprodukt Wasser, wie später gezeigt wird. Die Schwefelsäureflasche war durch eine Glasfeder *e* mit dem Schliff *f* des Rohres *B* verbunden. Vor dem Schliff zweigte eine Leitung mit Hahn 4 ab, durch die ebenfalls Gas geleitet werden konnte. Hiervon ging ein Zweig nach dem später zu besprechenden Destillierapparat für das Toluol *h*, der andere trug einen Blasenzähler *i* mit H_2SO_4. Von letzterem ging das Gas durch einen dünnen Schlauch nach *M*. *k* war eine Führung für *M*. An *D* schloß sich der Absorptionsapparat für HBr an, auf den wir noch zurückkommen. Dann folgte ein Blasenzähler mit Wasser, ein durch Hahn 5 abstellbarer Druckregler *n* für Unterdruck und eine Wasserstrahlpumpe.



→ zur Pumpe
5
n
o
m
k
2 D
F
1 B
S
A
r
f
4
g
s
t
e
v
w
h
u
Kühlwasser →
d
c
b
a
von der Bombe →

Figur 2.

Der Apparat stand in einem etwa 10 l fassenden Thermostaten, einem viereckigen Kasten, dessen zwei Längswände aus Glas bestanden; das übrige war Eisen, mit weißer Ölfarbe angestrichen. An einer Stirnwand befand sich ein Fenster *r* aus Bergkristall, 4 cm breit und 6 cm hoch, durch welches das Licht eintrat; das Quarzgefäß *A* stand direkt dahinter. *s* war ein Rührer. Da die meisten Versuche bei 15°, also unter Zimmertemperatur, ausgeführt wurden, lag im Thermostaten noch eine Bleischlange *t*, durch die Leitungswasser, eventuell im Kühlgefäß *u* mit Eis vorgekühlt, floß. Der Thermostat wurde mit destilliertem Wasser gefüllt, das jede Woche erneuert wurde. Der Thermostatenrührer und der des Apparats (*H*) wurden durch einen kleinen 110-Volt-Motor betrieben.

Materialien.

1. Toluol. Bestes Toluol von Kahlbaum wurde einige Tage über Natriumdraht getrocknet, dann über Natrium durch eine Hempelkolonne mit Glasperlen fraktioniert. Es wurde im Intervall von etwa 0,3° aufgefangen und über Natrium aufbewahrt. Bei den ersten Versuchen wurde dieses Präparat direkt verwendet, später wurde es vor jedem Versuch im Apparat *h* (Fig. 2) nochmals über Natrium destilliert. *h* ist ein Fraktionierkolben mit direkt angeschmolzenem Kühler, der in einen Brühlschen Apparat mündet. Zwei der Auffanggläser waren in Kubikzentimeter geteilt; eins diente zur Aufnahme des Vorlaufs, zwei waren mit gekörntem $CaCl_2$ gefüllt. Nach außen war der Apparat durch ein $CaCl_2$-Rohr abgeschlossen. Während der Destillation wurde ein langsamer Gasstrom (Luft, Sauerstoff, Stickstoff, je nach den Versuchsbedingungen) durch das Rohr *v* eingeleitet. Dies war durch einen Gummistopfen eingesetzt; der Kolbenhals war aber so lang, daß sich in seinem oberen Teil niemals eine Spur Toluoldampf kondensierte, so daß eine Verunreinigung nicht zu befürchten war. Sobald das Toluol eingefüllt war, wurde es zuerst im Gasstrom ausgekocht; dabei diente die um den Kolbenhals gelegte Bleischlange *w*, durch die kaltes Wasser geleitet wurde, als Rückflußkühler.

2. Brom. Zu den ersten Versuchen wurde reinstes Brom von Kahlbaum direkt verwendet. Es enthielt aber wahrscheinlich etwas Chlor, außerdem noch organische Substanz, die beim Auflösen in Kalilauge als farbloses Öl zurückblieb. Für einige orien-

tierende Versuche wurde dies Brom nach Destillation über KBr und P_2O_5 weiter benutzt. Das bei den Hauptversuchen verwendete Brom wurde aus KBr, $KBrO_3$ und H_2SO_4 dargestellt. Eine Prüfung des von Kahlbaum bezogenen Bromkaliums mit Chloroform und wenig Bromwasser ergab kein Jod. Das Salz wurde umkristallisiert, wobei zur siedenden Lösung dreimal etwas Bromwasser aus dem vorgereinigten Brom gegeben und jedesmal bis zur Farblosigkeit gekocht wurde, um doch noch etwa vorhandene Spuren von Jod zu entfernen. Dann wurde schnell abgekühlt und das Salz über Glaswolle abgesaugt. Die bei Zimmertemperatur noch 50% KBr enthaltene Mutterlauge wurde zur Darstellung von $KBrO_3$ benutzt. Nach Elbs (Darstellung elektrochemischer Präparate, S. 34) wurden 25 Teile KBr, 0,2 Teile $K_2Cr_2O_7$ in 100 Teilen Wasser zwischen zwei Platindrahtnetzelektroden unter starker Rührung mit 20 Amp. 1 3/4 Tag lang elektrolysiert, wobei durch Wasserkühlung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 35—40° stieg. Gelegentlich wurde mit etwas HBr schwach angesäuert und KBr-Mutterlauge, pro Stunde 8 g KBr, zugefügt. Die Ausbeute betrug 137 g umkristallisiertes $KBrO_3$.

Zur Darstellung des Broms wurde nach Stas (Oeuvres I, S. 591) verfahren. 200 g KBr (ein kleiner Überschuß), 55 g $KBrO_3$ wurden in einen großen Fraktionierkolben gebracht und 250 ccm H_2O zugefügt. Dazu kam in der Kälte ein Gemisch von 200 g konz. H_2SO_4 mit 400 ccm H_2O. Die Säure war mit etwas Br bis zur völligen Farblosigkeit zur Zerstörung organischer Verbindungen aufgekocht worden. Zum Verschluß des Kolbens diente ein etwas engeres Präparatenglas, das mit Asbestpapier eingesetzt war und tief in den Kolbenhals hineinreichte. Das Glas war mit Wasser gefüllt, so daß die Bromdämpfe, ehe sie den Verschluß erreichen konnten, sich kondensierten. An das Abzugsrohr des Kolbens war mit Asbestpapier ein Kühler gesetzt; das Rohr reichte in den Kühler noch weit hinein, so daß der Bromdampf so gut wie nicht mit dem Asbestpapier in Berührung kommen konnte. Der Kühler war durch einen Vorstoß mit einer eisgekühlten Vorlage verbunden. Der Kolben wurde vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Gemisch sich dunkel färbte; dann destillierte unter lebhafter Reaktion fast alles Brom von selbst oder bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade über, der Rest wurde durch Erhitzen auf dem Drahtnetz vertrieben. Das Destillat wurde dann über Nacht mit etwas KBr und $KBrO_3$ (zur Entfernung von Cl

und Säure) stehen gelassen, mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem $CaBr_2$ getrocknet und in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat über $CaBr_2$ destilliert. Dieses war durch Neutralisieren von $CaCO_3$ mit HBr, Aufkochen mit NH_3 (zur Ausfällung gewisser Verunreinigungen), Filtrieren, mehrmaliges Aufkochen mit Bromwasser und Eindampfen erhalten worden. Das Produkt wurde dann in einer Nickelschale auf dem Gebläse geschmolzen. Porzellanschalen waren nicht verwendbar, weil sie sprangen. Die Gefahr einer Verunreinigung des Broms durch $NiBr_2$ ist sehr gering, da dies nach Gmelin-Kraut (Handb. d. anorg. Chem. V, I, S. 90) erst bei Hellrotglut flüchtig ist, also beim Destillieren des Broms nicht mit übergeht. Die Stoffausbeute an Brom betrug bei einem Versuch 80 %, bei einem anderen 90 %. Es wurde nur die Mittelfraktion benutzt.

Die Methode von Bruner, das Brom durch Kristallisieren zu reinigen[17], scheint, wenigstens was die Entfernung von J anbetrifft, etwas bedenklich zu sein. Nach Philipp[18]) erhöht nämlich J den Schmelzpunkt des Br etwas. Danach bilden Br und J isomorphe Gemische, und eine Trennung durch Kristallisation ist nicht zu erreichen.

3. Tetrachlorkohlenstoff. Dieser wurde als Lösungsmittel bei den Absorptionsmessungen gebraucht. Reiner CCl_4 ließ das Licht bis 280 $\mu\mu$ bei 12 cm, bis 250 $\mu\mu$ bei 0,5 cm Schichtdicke durch. Käuflicher CCl_4 war bei weitem nicht so durchlässig. Als Hauptverunreinigung schien CS_2 in Frage zu kommen. Um diesen zu entfernen, wurden nach Schmitz-Dumont[19]) 500 g CCl_4 mit 5—10 ccm 40 % KOH und 30 ccm Alkohol auf 60° erwärmt, ½ Std. auf der Maschine geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde zur Entfernung des Alkohols gründlich mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Na durch eine Hempelkolonne destilliert. Bei der zweiten Destillation ging die ganze Menge konstant bei 75,6° (unkorrigiert) über.

4. Äthylazetat. Käufliches Äthylazetat wurde nach Gattermann[20]) gereinigt und durch eine Hempelkolonne fraktioniert; es wurde die Fraktion von 76,8—77,3° benutzt.

5. Benzylbromid. Dies Präparat sollte zur Ausarbeitung der Analysenmethode benutzt werden. Es wurde nach v. d. Laan[21]) aus Benzylalkohol und HBr hergestellt. Zur Bereitung von reinem Benzylalkohol wurden 100 g Benzaldehyd, frisch destilliert, mit 90 g KOH, 60 g H_2O 2 Tage stehen gelassen, mit H_2O aufgenommen,

ausgeäthert, die Ätherschicht zur Entfernung von unverändertem Benzaldehyd mit Sulfitlauge behandelt, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Siedepunkt korrigiert 203,5°.

Die 48%ige Bromwasserstoffsäure war von Kahlbaum; sie wurde mehrmals destilliert.

30 g Benzylalkohol und 215 g HBr wurden am Kühler auf dem Sandbad einige Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der Alkohol löste sich zunächst klar in der Säure; aber nach kurzer Zeit fielen Öltropfen von Benzylbromid aus. Dies wurde mit viel H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum destilliert. $Sd._{14}$ 78—78,5°, 37 g Ausbeute, daneben noch 13 g weniger reines Produkt.

6. Benzolhexachlorid. Dies Präparat wurde benutzt, um das Verhalten von Halogen-Additionsverbindungen und ihre Trennung von anderen Stoffen, namentlich Benzylbromid, zu studieren. Ein Brom-Toluol-Derivat ließ sich nicht, Benzolhexabromid nur in minimaler Ausbeute erhalten. In zwei Waschflaschen mit 100 ccm 1%igem NaOH und 25 ccm Benzol wurde unter Belichten mit einer Kohlenbogenlampe ein kräftiger Chlorstrom bis zur Sättigung eingeleitet. Das Chlor wurde anfangs unter starker Erwärmung stürmisch absorbiert. Nach einigem Stehen wurde die ausgeschiedene Kristallmasse von der Mutterlauge abgesaugt, auf Ton abgepreßt und mit Wasserdampf destilliert. Zuerst gingen ölige Verunreinigungen über, dann sehr langsam das α-Benzolhexachlorid, während das β-Isomere zurückblieb. Das Destillat wurde mehrmals aus 90% Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt unkorrigiert 155,5°.

7. Bromtoluol. Ein Gemisch von o- und p-Bromtoluol wurde dargestellt aus 20 g Toluol, 30 g Brom, 0,2 g Eisendraht. Das gewaschene Reaktionsprodukt wurde mit Dampf destilliert und zweimal fraktioniert. Von 182,5—184° (korrigiert) gingen 13 g über. 0,3419 g brauchten 21,12 ccm 0,1054-n Silbernitrat (Verfahren s. S. 160). Berechnet 46,76% Br, gefunden 46,81%.

8. Hexan. Käufliches Hexan aus Petroleum wurde nach Ley[22]) mehrere Stunden mit dem halben Volum Nitriergemisch (8 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. konz. HNO_3, $d = 1,41$), dann noch dreimal mit rauchender H_2SO_4 geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Na durch eine Hempelkolonne zweimal destilliert. Benutzt wurde die Fraktion von 71,3—77,3°. Obgleich das Präparat also chemisch nicht ganz einheitlich war, genügte es doch für unsere Zwecke vollkommen, da als Verunreinigung nur homo-

loge Paraffinkohlenwasserstoffe in Frage kamen. Es war für alle noch photographisch wirksamen ultravioletten Strahlen der Quarzquecksilberlampe vollständig durchlässig.

Analysenverfahren.

Von vornherein war bei der Bromierung des Toluols mit folgenden Reaktionen zu rechnen: 1. Bildung von Benzylbromid, 2. Bildung von Bromtoluol, 3. Bromaddition, 4. Bromwasserstoffaddition. Reaktion 3 ist nur in kleinem Grade zu erwarten, wenn man bedenkt, wie schwer es ist, Additionsprodukte von Br an Benzol zu erhalten. Zur Prüfung von 4 wurden einige Versuche angestellt; zunächst mit HCl. Benzol und Toluol wurden mit HCl gesättigt und stehen gelassen. Es erfolgte keine sichtbare Reaktion. Ferner wurden 30 ccm Toluol im Quarzgefäß unter ständigem Durchleiten von HCl in unmittelbarer Nähe mit einer Uviollampe 9 Stunden lang bestrahlt, dann gründlich mit H_2O gewaschen und mit alkoh. Natron am Rückflußkühler gekocht. Die Titration mit Ag nach dem Ansäuern ergab 3,5 mg Cl. Eine erhebliche Addition von Halogenwasserstoff schien danach wenig wahrscheinlich zu sein.

Zur Bestimmung der einzelnen Produkte wurden folgende Daten verwandt: 1. Das Gewicht des Broms. 2. Die direkte Bestimmung des Benzylbromids nach Schulze[23]) durch Kochen mit überschüssigem alkoholischen $AgNO_3$ und Zurücktitrieren des überschüssigen Ag nach Volhard. 3. Das Bromtoluol sollte sich aus der Differenz von substituiertem Br (bei normalem Verlauf der Reaktion die Hälfte der eingewogenen Menge) und Benzylbromid unter Berücksichtigung des addierten Broms ergeben. 4. Nach der Bestimmung des Benzylbromids sollte das addierte Brom direkt bestimmt werden durch Kochen mit alkoholischem Natron. Der addierte Bromwasserstoff sollte durch Berechnung aus dem bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff gefunden werden.

1. Wägung des Broms. Das Brom wurde in kleinen Kugeln, hergestellt aus einem mit Bichromat-Schwefelsäure sorgfältig gereinigten Glasrohr, abgewogen. Diese hatten eine etwa 6 cm lange Kapillare. Um die beim Aufblasen eingedrungene Feuchtigkeit zu entfernen, wurden sie einige Zeit im Trockenschrank auf 300° erhitzt und im Vakuumexsikkator erkalten gelassen; dies Verfahren wurde einige Male wiederholt. Die Füllung geschah so, daß auf die Bromvorratsflasche ein durchbohrtes Uhrglas gelegt wurde; darauf

wurde die Kugel derart gelegt, daß die Kapillare durch das Loch in das Brom eintauchte. Dann wurde, um einen Teil der Luft zu vertreiben, ein erhitzter Hohlzylinder aus Messing über die Kugel gebracht. Nach genügender Füllung wurden die Kapillaren an einer kleinen Gebläseflamme abgeschmolzen.

2. Bestimmung von Benzylbromid. Eine gewogene Menge Benzylbromid wurde in einem Kolben mit etwa 10—20 ccm Alkohol versetzt, ein Überschuß von einer wäßrigen $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung zugefügt, auf dem Wasserbad 1—2 Stunden länger, als bis zur vollständigen Klärung nötig war (ca. 4 Stunden), gekocht. Dann wurde nach Verdünnen mit Wasser das überschüssige Ag nach Volhard zurücktitriert. In einigen Fällen wurde auch das gefällte AgBr abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen, in 1 g KCN gelöst und das Ag elektrolytisch bestimmt.

Ein durch direktes Bromieren von Toluol bei Bogenlicht hergestelltes Präparat von Benzylbromid ergab nach diesem Verfahren um 20% zu niedrige Werte für den Prozentgehalt von Brom. Es enthielt danach Bromtoluol, das auch durch Siedepunkt und Geruch nachgewiesen werden konnte, nachdem das Benzylbromid aus dem Präparat durch Dimethylanilin entfernt worden war. Das aus Benzylalkohol dargestellte Benzylbromid war rein.

1. 0,3523 g brauchten 21,26 ccm 0,1036-n. $AgNO_3$.
2. 0,3543 „ „ 21,50 „ „ „

Berechnet 46,76% Br, gefunden bei 1. 46,55%, bei 2. 46,80%.

3. Bestimmung von Benzolhexachlorid. Gewogene Mengen des Präparates wurden mit einer Lösung von 0,5—1 g Na in 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Das nach der Gleichung

$$C_6H_6Cl_6 + 3NaOC_2H_5 = C_6H_3Cl_3 + 3NaCl + 3C_2H_5OH$$

abgespaltene Chlor wurde nach Volhard titriert.[13])

1. 0,2042 g brauchten 22,14 ccm 0,1054-n. $AgNO_3$.
2. 0,1980 „ „ 21,44 „ „ „
3. 0,2004 „ „ 21,76 „ „ „

Berechnet 73,18% Cl, gefunden bei 1. 72,93%, bei 2. 72,81%, bei 3. 73,21%.

4. Bestimmung von Bromtoluol. Obgleich der Wert für das Bromtoluol indirekt erhalten werden sollte, schien es doch

wünschenswert, eine direkte Methode zur Bestimmung des Bromtoluols zu haben. Die Cariussche und Pringsheimsche Methode (durch Verbrennung mit Natriumsuperoxyd) kamen nicht in Frage, weil das Bromtoluol bei den Versuchen in Toluol gelöst erhalten wurde. Einige Aussicht gewährte die Methode von Stepanoff.[24]) Durch Erhitzen mit absolutem Äthylalkohol und Eintragen von Natrium soll das Halogen aus organischen Verbindungen abgespalten werden. Versuche mit p-Dibrombenzol zeigten, daß dieses Verfahren um ca. 5 % zu niedrige Werte gab. Wir nahmen, um die Einwirkung durch Anwendung höherer Temperatur heftiger zu machen, anstatt Äthylalkohol über Pottasche getrockneten und destillierten Amylalkohol und erhielten sofort tadellose Werte. Es ist nur nötig, daß Apparat und Alkohol vollkommen trocken sind. Man verfährt wie folgt: Man erhitzt in einem Jenenser Kolben von etwa 200 ccm Inhalt soviel von der Substanz, als etwa 0,07 g Cl entspricht, mit 15 ccm Amylalkohol auf dem Drahtnetz am geraden Rückflußkühler zum gelinden Sieden. Inzwischen schneidet man 2 g Na in pfefferkorngroße Stücke und wirft durch den Kühler erst $^1/_3$ des Natriums, dann sofort den Rest ein. Wenn die stürmische Reaktion vorbei ist und sich das Na nicht mehr löst, gibt man noch etwas Alkohol zu. Meist fällt weißes Na-Amylat aus. Dann läßt man etwas abkühlen, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und destilliert den Amylalkohol, wenn man ihn wiedergewinnen will, mit einem Fraktionieraufsatz vorsichtig ab. Der Alkohol geht mit etwa dem gleichen Volumen Wasser über. Dann säuert man mit HNO_3 an und titriert das Halogen nach Volhard.

0,2091 g p-Dibrombenzol brauchten 18,31 ccm 0,1036-n. Ag
0,2051 „ „ „ 17,92 „ „ „

Berechnet 67,77 % Br, gefunden 67,56 und 67,41 % Br.

0,1026 g Benzolhexachlorid brauchten 20,56 ccm 0,1026-n. Ag.

Berechnet 73,18 % Cl, gefunden 73,19 %. (Siehe ferner die Analyse von Bromtoluol, S. 158.)

Selbst das schwer nach Carius zersetzbare Dibromanthrazen wird, wenn auch langsam, vollständig reduziert.

0,3305 g brauchten 20,29 ccm Ag. Berechnet 47,60 % Br, gefunden 47,37 %.

Um vollständig aufzuschließen, wurde hier $7^1/_2$ Stunden gekocht, was sonst im allgemeinen unnötig ist. Bei der Analyse konnte

Toluol zugesetzt werden; die Resultate wurden aber nicht mehr so genau.

0,2087 g Dibrombenzol + 2 ccm Toluol brauchten 18,20 ccm Ag. Gefunden 67,25 %.

0,2012 g Dibrombenzol + 10 ccm Toluol brauchten 17,45 ccm Ag. Gefunden 66,89 %.

5. Trennung von Benzylbromid und Benzolhexachlorid. Es wurde in einem Kolben Benzylbromid und Benzolhexachlorid abgewogen, 20 ccm Toluol und 20 ccm Alkohol zugefügt. Dann wurde überschüssiges Ag zugesetzt und das Benzylbromid bestimmt wie auf S. 160. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das Toluol nach dem Absetzen im Scheidetrichter abgehoben und das suspendierte AgBr, das sonst bei der weiteren Behandlung störte, entweder abfiltriert oder durch Ausschütteln mit Thiosulfatlösung entfernt. Scheidetrichter und Filter wurden mit Alkohol ausgespült.

$C_6H_6Cl_6$		Bz	
geg.	gef.	geg.	gef.
0,2027	0,2045	0,2794	0,2783
0,2064	0,2000	0,4066	0,4085
0,1952	0,1916	0,3388	0,3378

Bz bedeutet Benzylbromid. Diese Versuche zeigen, daß sich das Benzylbromid auch bei Gegenwart von Benzolhexachlorid genau titrieren läßt und daß die Additionsverbindung mit etwas geringerer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Eine scharfe Trennung von Bromtoluol und Benzolhexachlorid ist, wenigstens bei geringeren Mengen, nicht zu erreichen. 0,1 g Bromtoluol, 15 ccm Toluol, 2 ccm Wasser und Alkohol bis zur Klärung wurden mit alkoholischem Na 6 Stunden gekocht. 0,07 ccm Ag verbraucht. Danach wird das Bromtoluol durch das alkoholische Na schon etwas angegriffen. Wir kamen aber nie in die Lage, diese Trennung ausführen zu müssen.

6. Trennung von Benzylbromid und Bromtoluol. Es wurde erst das Benzylbromid wie gewöhnlich bestimmt, dann mit Wasser verdünnt. Damit das trübe Gemisch sich rasch klärte, wurde es kräftig geschüttelt. Das AgBr ging dabei in die Toluolschicht und riß alle im Wasser suspendierten Toluoltropfen mit. Nach gründlichem Auswaschen wurde das überschüssige Silber titriert. Die Toluolschicht wurde, um das AgBr zu entfernen, mit

einer Lösung von Natriumthiosulfat durchgeschüttelt. Nach dem Auswaschen wurde das Toluol im Scheidetrichter mit Pottasche getrocknet, in einen Kolben gegossen und der Scheidetrichter mit 15 ccm Amylalkohol nachgespült. Diese Lösung wurde dann mit Na behandelt. Die Werte für das Bromtoluol fielen zu niedrig aus. In folgender Tabelle bedeutet Bz Benzylbromid, Bt Bromtoluol.

Bz		Bt	
geg.	gef.	geg.	gef.
0,3291	0,3291	0,0533	0,0310
—	—	0,0269	0,0261
0,2819	0,2803	0,0590	0,0555
—	—	0,0250	0,0251
0,2488	0,2491	0,0254	0,0203
0,1841	0,1828	0,1764	0,1202
0,1711	0,1714	0,1458	0,1242
0,1811	0,1808	0,0248	0,0238
—	—	0,1705	0,1238

Diese Versuche zeigen, daß die Methode bei kleinen Mengen Bromtoluol für unsere Zwecke genau genug ist; andererseits geben sie ein Bild der Genauigkeit der von Bruner unterschätzten Schulzeschen Methode.

7. Bestimmung von Bromwasserstoff. Nach der Reaktion befindet sich im Gefäß *A* eine Lösung der Reaktionsprodukte in Toluol. Diese ist außerdem gesättigt mit HBr, der sich auch im Gasraum des Quarzgefäßes befindet. Ein Teil davon wird durch den Kühler in das Abzugsrohr gelangen und von dem Gasstrom aus der Nebenleitung mitgeführt werden. Die quantitative Bestimmung des HBr bereitete sehr erhebliche Schwierigkeiten, weil sich diese stark verdünnten Anteile nur schwer auffangen ließen. Nachdem zahlreiche Versuche, den HBr in einem gewogenen Kaliapparat, einem 10-Kugelrohr mit Wasser oder Kalilauge oder in gewogenen Natronkalkröhren festzuhalten, fehlgeschlagen waren, wurden endlich gute Ergebnisse erhalten, wenn der HBr in feinkörnigem Natronkalk aufgefangen, dieser in HNO_3 aufgelöst und das Halogen nach Volhard titriert wurde. Zunächst wurden Blindversuche mit HBr angestellt, der durch Belichten von Toluol mit einer gewogenen Menge Br nach der Reaktion

$$C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$$

erhalten wurde. Später wurde HCl aus KCl und H_2SO_4 erzeugt.

In das Quarzgefäß wurde eine gewogene Menge reines KCl gebracht und das Rohr *B* mit konz. H_2SO_4 gefüllt. Nach Öffnung des Hahnes 1 lief die Säure auf das KCl, und HCl entwickelte sich. Zur Absorption des Halogenwasserstoffs diente der Apparat *m* (Fig. 2). An das Abzugsrohr *D* schloß sich eine kleine, aus einem Stück geblasene Waschflasche an, verbunden durch Druckschlauch, worin Glas an Glas stieß. Das Ausgangsrohr der Waschflasche war nach unten gebogen und führte durch einen Gummistopfen in ein kleines U-Rohr mit ca. 5 g chlorfreiem Natronkalk in hirsekorngroßen Stücken. Hinter dem U-Rohr kam ein Blasenzähler. Durch den Absorptionsapparat und durch *M* wurde ein langsamer Luftstrom gesaugt. Dann wurde die Säure aus dem Rohr *B* herausgelassen und auch durch dieses Luft geleitet. Nach einigen Stunden wurde um den noch im Apparat befindlichen Halogenwasserstoff zu absorbieren, Hahn 1 und 4 geschlossen, der Apparat vorsichtig etwas ausgepumpt, dann Hahn 2 geschlossen und nun durch *F* 10—20 ccm einer 2-n. Lösung von Natriumazetat eingesaugt, die bis nach *A* herablief. Zum Schluß wurde, um *D* auszuspülen, bei offenem Hahn 2 durch *F* reines Wasser eingesaugt; dies lief durch *D* in die kleine Waschflasche. Dann wurde der Absorptionsapparat abgenommen, der Natronkalk mit HNO_3 ($d = 1,2$) behandelt, der Bromierungsapparat kräftig durchgeschüttelt, der Apparat und die Waschflasche ausgespült und schließlich in den vereinigten Lösungen das Cl nach Volhard titriert.

1. Abgewogen 0,1522 g KCl, zur Titration verbraucht: 19,80 ccm 0,0971-n. Ag. Gefunden 0,1521 g KCl.

2. Abgewogen 0,1522 g KCl. Gefunden 0,1516 g KCl.

3. Es wurde sofort nach der Entwicklung des HCl Natriumazetat eingesaugt, 5 Minuten stehen gelassen, geschüttelt und nach 5 Minuten ausgewaschen. Als Vorlage diente hier ein 8-Kugelrohr mit Wasser anstatt des Natronkalkrohrs. Gewogen 0,1510 g KCl, gefunden 0,1489 g.

4. Ebenso, als Vorlage Natronkalkrohr, gewogen 0,1475 g KCl, gefunden 0,1480 g.

5. Ebenso. Gegeben 0,1527 g KCl, gefunden 0,1528 g.

Durch die Versuche 4 und 5 ist bewiesen, daß auch der in *A* zurückbleibende Halogenwasserstoff quantitativ bestimmt werden kann.

(Fortsetzung folgt in Heft 6.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 6.

Das Bogen- und Funkenspektrum des Silbers nach internationalen Normalen.

Von

Joseph Frings.

Vorliegende Arbeit wurde auf gütige Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Sie hat den Zweck, die Wellenlängen der Linien im Bogen- und Funkenspektrum des Silbers auf Grund der neuen internationalen Normalen zu bestimmen.

Das Silberspektrum ist zwar unter den Neumessungen schon enthalten, so ist namentlich das Bogenspektrum von Kasper[1]) und ein größerer Teil des Funkenspektrums von Wagner[2]) gemessen worden. Aber die Angaben von Kasper haben sich als unzuverlässig herausgestellt, und Wagner hat bei seiner Untersuchung des Luftspektrums nur nebenher das Silberspektrum behandelt.

Versuchsanordnung.

Für die Erzeugung des Silberspektrums stand mir ein großes Rowlandsches Konkavgitter mit etwa 8000 Furchern pro Zentimeter und 6,5 m Krümmungsradius zur Verfügung. Seine Dispersion in zweiter Ordnung ist eine solche, daß der Abstand zweier Linien, deren Wellenlängen um eine A.-E. differieren, ca. 1 mm beträgt. Über die Aufstellung eines solchen Gitters kann man in Kaysers Handbuch der Spektroskopie I. Band nachlesen. Auch die Justierung ist hier wie noch an vielen anderen Stellen beschrieben, so daß es unnötig ist, näher darauf einzugehen. Nur mögen einige Worte über die Justierung auf Parallelität von Spalt und Gitterdurchen, oder, wie man es in Bonn etwas paradox auszudrücken pflegt, auf Torsion gesagt werden, da es hier zwei Methoden gibt, von denen die eine weit besser ist, aber vielleicht deshalb, weil sie etwas umständlicher ist als die andere, zu wenig Anwendung findet. Fast ausschließlich fand ich es so gemacht, daß man zunächst in der Kassette die Linien, nach denen man justieren will, halb abblendet und die andere Hälfte stark belichtet, dann die Blende weg-

nimmt und die ganze Linie nochmals schwach nachbelichtet. Die Linien sind dann zur Hälfte breit und haben feine Fortsätze. Treten die Fortsätze genau in der Mitte der breiten Linie aus, so ist, wie sich zeigen läßt, keine Torsion mehr vorhanden, d. h. der Spalt steht genau parallel zu den Gitterfurchen. Nun beträgt aber die Breite einer für solche Justierung brauchbaren Linie an sich höchstens ein paar Zehntel Millimeter. Es ist daher offenbar sehr schwer zu sagen, wann der dünne Fortsatz genau in der Mitte des breiteren Fußes steht. Diese Methode versagt mithin für ganz feine Einstellungen. Ein kleiner Torsionsfehler kommt bei kurzen Wellenlängen, wo die astigmatische Wirkung des Gitters noch gering ist, weniger zur Geltung als bei längeren; hier haben dann die Linien ein unscharfes Aussehen. Blendet man dagegen aus der Mitte des Spaltes je nach dem Astigmatismus einer Stellung ein Stück ab, so daß auf der Platte die Spitzen der in der Mitte unterbrochenen Linie eben aneinanderstoßen, so gilt das oben für die Lage eines Fortsatzes gegenüber der Mitte seines Fußes Gesagte hier für beide Spitzen gegen eine ideale Mitte. Oder anders ausgedrückt: Der gegenseitliche Abstand der beiden Spitzen ist bei bestimmter Torsion doppelt so groß, als vorhin der Abstand des Fortsatzes von der Mitte des Fußes. Man belichtet natürlich möglichst kurz, um feine Linien zu erhalten. Wenn die Spitzen ineinander überlaufen, so ist keine Torsion mehr vorhanden. Falls nun bei größeren Wellenlängen wegen des stärkeren Astigmatismus' der Spalt nicht mehr ausreicht, um daraus ein passendes Stück abzublenden, so kann man dem Übelstande leicht entgegenwirken. Man macht eben die Gitterfurchen oben und unten kürzer, indem man in einem gewissen Abstande ohne Gefahr für das Gitter einen Schirm mit entsprechendem Ausschnitt aufstellt. Die Theorie der Konkavgitter zeigt nämlich, daß jeder leuchtende Spaltpunkt in seinem Bilde zu einer Linie ausgezogen wird, deren Länge $L = \sin\varphi \operatorname{tang}\varphi \cdot l$ ist, wenn φ den Winkel zwischen der Gitternormalen und einfallendem Strahl und l die Länge der Gitterfurchen bedeuten.

Für die Bogenaufnahme diente mir als Lichtquelle eine Bogenlampe mit Kohlenstäben. Diese bohrte ich etwa $^1/_2$ cm tief an und goß die Höhlung mit Feinsilber aus. So konnte ich verhüten, daß beim Erwärmen die sonst darin befindliche Luft alles Silber herausschleuderte. An Stellen, wo die Cyan- und Kohlebanden stark auftreten, benutzte ich anstatt Kohle Kupferstäbe. Der Bogen brannte bei durchschnittlich 5 Amp. Stromstärke. Die Belichtungszeit betrug im ultravioletten Teil von 2450 ab etwa $^1/_2$ Stunde und wuchs bis

zum ultraroten Teil je nach der Empfindlichkeit der Platten für die einzelnen Farben mehr oder weniger konstant auf drei Stunden an. Unterhalb 2450 wurden die Aufnahmen in erster Ordnung gemacht, und es mußte hier ungefähr 2 $^1/_2$ Stunden belichtet werden.

Beim Funken verwertete ich zwei mäßig zugespitzte Silberstäbe von 4 mm Dicke als Elektroden. Eine Wechselstrommaschine lieferte mir einen Strom von 120 Volt Spannung, den ich auf 7—10 Amp. Intensität regulierte. Durch einen Resonanzinduktor auf ca. 30000 Volt Hochspannung transformiert und mit 3—5 Leydener Flaschen kondensiert, gab schließlich der Strom einen sehr kräftigen und konstant springenden Funken ab. Der Abstand der Elektroden betrug durchschnittlich 5 mm. Die Dauer der Aufnahmen war fast immer doppelt so lang als die Bogenaufnahme derselben Stelle.

Von 2450 bis 5500 sind alle Aufnahmen in zweiter Ordnung, weiter aufwärts und abwärts dagegen in erster Ordnung gemacht worden. An Stellen, wo mehrere wirksame Ordnungen übereinander lagen, filtrierte ich das Licht je nach der schädlichen Farbe durch Glas oder Kaliumbichromat. Das Vergleichsspektrum des Eisens wurde in der üblichen Weise auf die Platte geworfen. Als Material für die Aufnahmen verwandte ich gewöhnliche und orthochromatische Platten von Schleußner. Für gelb, rot und ultrarot sensibilisierte ich gewöhnliche Schleußnerplatten nach dem bekannten Verfahren. Bevor ich jedoch die Platten in die farbige Lösung brachte, ließ ich die Gelatineschicht 3—5 Minuten in gewöhnlichem Wasser einweichen, um durch die Auflockerung das Eindringen des Farbstoffes zu erleichtern. Die Empfindlichkeit der so sensibilisierten Platten wurde dadurch gesteigert. Schließlich wurden alle Platten mit Rodinal entwickelt und in unterschwefelsaurem Natron fixiert.

Auf einer Teilmaschine, wie sie von Kayser entworfen und von Wolz in Bonn gebaut wurde, sind alle Linien nach der ebenfalls in Kaysers Handbuch angegebenen Weise ausgemessen worden. Fast ausnahmslos wurden alle Linien auf mehreren Platten gemessen und die Werte im Mittel angegeben.

Übersicht über die Tabellen.

Zum Vergleich habe ich neben meinen Messungen des Bogenspektrums die älteren Arbeiten von Kayser und Runge sowie Exner und Haschek, bezogen auf Rowlands Normalen, und die neuere Messung nach internationalen Normalen von Kasper aufgeführt. Im allgemeinen fand ich die bisher angegebenen Linien

alle wieder. Nur von 4600 an aufwärts haben Kayser und Runge eine Anzahl Linien mehr gemessen als ich und auch Kasper. Um die vielen Kohlebanden in diesem Gebiet zu umgehen und die Silberlinien bestimmt herauszufinden, habe ich hier das Silber auf dicken, oben becherförmigen Kupferstäben verbrannt; Kasper benutzte Silberelektroden. Wir fanden beide dieselben Linien. Gute Übereinstimmung mit Kasper war, wie eingangs bemerkt wurde, nicht zu erwarten. Immerhin sind u. a. die Linien 4668,51, 4476,08, 3542,612, 3501,943 und 3099,108 mit den entsprechenden Linien von Kasper sehr gut vergleichbar. Die Umkehrlinie 4212,04 ist völlig unsymmetrisch; die Komponente nach dem Violetten hin ist etwa dreimal so intensiv als die andere. Dieselbe Linie tritt, freilich viel schwächer, aber ebenfalls umgekehrt im Funken auf. Die Wellenlängen 2938,307 und 2824,366 ließen sich sehr genau messen, da die sonst verschwommenen Linien durch doppelte Umkehrung scharf hervortraten. Da unterhalb der Eisenlinie 2373 die Normalen fehlen, mußte ich zuerst den Maßstab durch Extrapolation weiter fortführen, um so indirekt die Messungen dieses Teiles auf die vorhandenen Normalen zu beziehen. Wie Eder in diesem ultravioletten Gebiet für die Funkenmessungen von Kasper feststellte, sind auch die entsprechenden Angaben im Bogen um mehr als $^1/_{10}$ A.-E. durchweg zu niedrig. Im Funken stimmen meine Werte mit den neuesten Messungen von Eder recht gut überein. Die Angaben von Wagner weichen von meinen zum Teil erheblich ab und stimmen mithin auch mit denen von Eder schlecht zusammen; Wagner war es ja auch in erster Linie um die Auffindung und Bestimmung des Luftspektrums zu tun und die Metallspektra selbst waren für ihn Nebensache. In der Spalte mit den Funkenmessungen von Exner und Haschek sind noch viele schwache Linien registriert, die bei mir und Wagner wohl wegen kürzerer Belichtungszeit fehlen. Vereinzelt mußte auch ich einige Linien als Silberlinien anführen, die sonst nicht angegeben sind.

Was die Schärfe oder besser gesagt Unschärfe der Silberlinien angeht, so sind schon im Bogen nur wenig wirklich scharfe Linien vorhanden und das Funkenspektrum ist erst recht arm an solchen. Dieser Unterschied zwischen Bogen und Funken findet sich häufig z. B. bei Kupfer und Gold. Weil es nun sehr schwierig ist, unscharfe Linien genau zu messen, deshalb ist es auch zwecklos, bei ihnen die Tausendstel, bei manchen sogar die Hundertstel, die man bei der Berechnung der Wellenlängen erhält, anzugeben.

Vergleicht man die Wellenlängen der Bogen- und Funkenlinien, so ergibt sich, daß die entsprechenden Angaben im ganzen gut übereinstimmen. Zu etwa einem Drittel der Bogenlinien findet man gleiche Werte im Funken, z. B. die Linien: 5209, 4668, 4311, 3099, 2437, 2320, 2248 u. a. Die übrigen weichen mit verschwindenden Ausnahmen nur wenig ab. Wo ein größerer Unterschied vorhanden ist, da sind entweder beide Linien oder eine von ihnen besonders unscharf und nach Rot oder Violett hin verbreitert, wodurch die Messung beeinträchtigt wird.

Am Ende der Tabellen folgen die Verunreinigungen und Luftlinien. Im Anschluß an Prof. H. Kayser sind die Intensitäten der Linien von den schwächsten bis zu den stärksten mit den Zahlen 1 bis 10 bezeichnet worden. Als Symbole für den Charakter der Linien gelten folgende Abkürzungen:

u = unscharf; U = sehr unscharf; br = breit; R = (reversed) umgekehrt; r = nach Rot verbreitert; v = nach Violett verbreitert; Mit Tr = Trabant sind einige ziemlich scharfe Linien bezeichnet, die unmittelbar neben starken Linien auftreten.

Tabelle I. Bogen.

Kayser u. Runge Rowland		Exner u. Haschek Rowland		Kasper Intern.		Frings Intern.	
5667,72	4 U	—		—		—	
5545,86	4 r	—		—		—	
5471,72	6	5471,73	10	5471,551	6	5471,51	6 u
65,66	10 R	65,68	50 u	65,490	10	65,43	9 u v
36,0	2 U	—		—		—	
5333,5	2 r	—		—		—	
29,93	4 r	—		—		—	
5276,4	1 r	—		—		—	
09,25	10 R	5209,21	30	5209,084	10	5209,03	8 u
5123,85	1 u	—		—		—	
4993,2	1 U	—		—		—	
4888,46	2 u	—		—		—	
74,36	4 r	4874,36	1 u	—		—	
48,33	4 U	—		—		—	
4797,0	2 U	—		—		—	
4678,04	4 u	—		—		—	
68,70	8 r	4668,70	8	4668,512	8	4668,51	8 u
16,03	4 U	—		—		—	
4556,13	4 U	—		—		—	
4476,29	6 r	4476,23	5	4476,093	6	4476,08	8 u
4396,49	2 u	—		—		—	
79,45	4 u	4379,4	1 u	—		4379,22	5 u
11,28	4 r	11,21	1	4311,069	3	11,04	3 u
4212,1	8 R	4212,15	10 u R	4212,011	8 R	4212,04	10 R u
—		—		—		—	
4055,44	6 R	4055,44	50 R	4055,532	10 R	4055,26	7 R u v
3991,9	1 U	—		—		3992,39	1 u

Tabelle 1. (Fortsetzung).

Kayser u. Runge Rowland		Exner u. Haschek Rowland		Kasper Intern.		Frings Intern.	
3981,87	6 r	3981,78	1	3981,618	6	3981,641	6 u r
43,1	1 u	—		—		—	
40,3	1 u	—		—		—	
14,47	2 U	—		—		—	
07,63	2 U	—		—		—	
3841,3	2 r	—		3840,817	2	3840,80	2 u r
10,6	2 U	3810,85	2 u	10,9	1 W	10,7	5 U v
—		3766,50	1 u	—		—	
3710,1	1 U	—		3710,68	1 U	—	
3681,8	2 v	3682,45	2 u	3682,303	2 U	3682,37	3 u v
24,0	1 U	24,4	1 u	—		24,4	2 U
—		—		3562,7	1 W	—	
3557,3	1 u	—		—		—	
47,3	1 u	—		—		—	
42,67	4 u	—		42,614	4	3542,612	4 u
05,43	1 u	—		—		—	
01,90	4 u	3502,08	1 u	01,938	4	3501,943	4 u
3499,65	1 u	—		—		—	
—		3469,30	1 u	3469,134	1	3469,206	4 u
3383,00	10 R	3383,02	300 R	3382,921	10 R	3382,897	10 R
27,82	1 u	—		—		27,72	1 u
05,77	2 u	—		3305,818	1	05,68	6 u
3280,80	10 R	3280,84	500 R	3280,662	10 R	3280,683	10 R
32,94	4 u	—		32,820	4	33,26	2 u
—		—		15,752	4	15,678	3
3170,66	4 u	—		—		3170,57	3 u
30,09	6 u	3130,1	1 u	3130,079	6	30,024	4 u
3099,19	2	3099,21	1	3099,111	2	3099,108	4
2938,42	6 u	—		2938,490	4	2938,307	4[1]
2824,50	8 u	2824,5	2 u	2824,470	6 U	2824,366	5[1]
2721,84	4	2721,85	2	2721,866	3	2721,765	4
—		—		2660,363	3	2660,404	2
2575,70	6 u	—		2575,292	4	2575,62	3 U
—		—		06,463	1	—	
2447,94	2	—		2447,787	2	2447,916	3
37,84	4	2743,83	1 u	37,672	4	37,791	4
13,26	4	—		13,081	4	13,190	4
—		—		—		11,335	1 u
2375,1	10 U	2374,75	2 u	2375,055	4 U	2375,06	5 U
—		73,20	1 u	—		—	
—		—		2357,756	4	—	
2331,41	10	—		31,251	4	2331,374	4
24,73	4	—		24,558	3	24,658	2
20,31	4	—		20,135	3	20,237	2
17,10	4	—		16,923	3	17,029	2
12,5	8 U	—		—		12,33	4 u
09,74	10 R	09,61	3	09,465	4 u	09,510	6 u
—		—		—		2298,125	2
—		—		2279,882	3	—	
—		—		—		76,519	2
2248,79	4	—		48,579	3	48,704	2
46,46	4	—		46,303	4	46,368	2
—		—		—		44,21	2 u

[1]) dopp. umg.

Verunreinigungen

4554,054	2 u	Ba	2881,594	8	Si
4305,910	3	Ti	52,135	8	Mg
02,527	3	Ca	33,071	3	Pb
01,083	2	Ti	02,714	6	Mg
00,555	2	Ti	02,004	2	Pb
4226,732	7	Ca	2795,544	6	Mg
4057,831	8	Pb	2675,943	4 u	Au
03,03	2 u	Cu	63,163	2	Pb
3998,646	3	Ti	2577,283	1	Pb
89,762	3	Ti	75,115	2	Al
3784,27	1 u	Nd	2427,960	3 u	Au
41,242	1	Th	2393,820	1	Pb
39,953	2	Sb	92,658	2	Cu
3634,687	2	Pd	2303,111	1	Cu
3337,83	2 u	Cu	2293,82	3 u	Cu
3242,71	2 u	Pd	63,07	1 u	Cu
3175,053	2	Sn	30,046	2 u	Cu
3122,772	2	Au	28,151	2	Bi
3092,715	5	Al	27,72	2 u	Cu
82,163	5	Al	25,63	2 u	Cu

Tabelle 2. Funke.

Exner und Haschek Rowland		Wagner Intern.	Frings Intern.	
—	—	—	5666,54	2 u
5471,70	5	—	—	
5465,53	30	—	5465,46	3 u
5209,20	20 u	—	5209,03	1 U
4673,9	1 u	—	—	
68,72	2	—	4668,50	1 u
20,7	1 u	—	—	
20,2	1 u	—	—	
4476,23	2	—	4476,08	1 u
48,4	2 u	—	47,02	3 u
—		—	4395,94	1 U
4385,21	1	—	—	
11,25	3 r	—	11,04	2 u r
4212,1	10 u R	—	4212,02	3 U R
—		—	4151,28	5 u
4129,95	1	—	—	
4096,70	2 u	—	—	
86,08	5	4085,83 sch	4085,90	1 u
—		—	68,01	2 u
55,39	5 R u	55,21 br. umg.	—	
37,5	2 u	—	—	
36,98	1	—	—	
27,4	1 u	—	—	
22,7	1 u	—	—	
04,9	1 u	05,32 s s v	—	
—		—	3990,67	3 u
3985,86	5	3985,13 s f	85,20	1 u
81,9	1 u	81,58 sch	—	

Tafel 2 (Fortsetzung).

Exner und Haschek Rowland		Wagner Intern.	Frings Intern.	
3951,3	1 u	—	—	
49,60	2	3949,39 sch	—	
43,0	1 u	42,87 s	—	
37,2	1 u	—	—	
—		33,66 sch	—	
20,27	2	20,10 v	—	
14,4	2 u	—	—	
3877,4	1 u	—	—	
73,5	1 u	—	—	
—		—	3871,077	2
—		—	44,339	1 u
—		3840,80 f	40,743	1
10,7	1 u	10,61 v	—	
—		—	02,94	3 u
3763,25	1 u	—	—	
—		Bd. ? 3752,82 s s	—	
40,3	1 u	40,52 s s	—	
14,30	1 u	—	3715,91	2 u
—		—	10,68	5 u
3694,85	1 u	—	3693,34	1 u
90,9	1 u	3690,88 st	90,33	1 u
83,49	5	83,27 f	83,45	1 u
82,64	1	—	83,31	1 u
—		81,86 s s	—	
74,28	2 u	74,14 st	—	
—		—	71,82	7 u
—		—	66,29	2 u
—		—	56,64	8 u
—		L ? 54,62 v	—	
—		L ? 23,68 v	—	
—		—	44,44	3 u
—		—	3630,09	2 u
—		—	19,77	7 u
3616,5	1 u	3616,50 s v	17,01	6 u
12,73	1 u	—	—	
3596,31	1 u	—	—	
68,3	1 u	—	—	
—		3557,42 s s	—	
47,3	1 u	47,28 s u	—	
—		—	3543,23	1 u
42,74	4 u	42,54 sch	42,56	1 u
—		—	38,28	2 u
—		—	36,85	4 u
—		Bd. ? 28,78 s s	—	
15,6	1 u	—	—	
13,38	1 u	13,31 sch	—	
05,25	1 u	05,15 u	—	
01,85	2 u	01,65 u	01,65	1 U
3499,8	1 u	3499,66 Fe	—	
95,45	1	95,25 s u	—	
—		—	3487,56	3 u
—		—	86,98	5 u
—		—	82,28	1 u
—		—	80,36	6 u

Tafel 2 (Fortsetzung).

	Exner und Haschek Rowland			Wagner Intern.	Frings Intern.	
	3475,99	2		—	3475,79	4 u
	69,39	1		3469,17 s s	69,21	1 U
	67,9	1 u		68,03 s s	—	
	—			—	64,26	1 U
	51,10	1		—	—	
	45,63	1		45,54 s s	—	
	29,6	1 u		29,58 s s	—	
	21,8	1 u		21,88 s s	—	
	—			—	19,98	3 u
	—			13,13 s s	12,89	1 u
	—			12,68 s s	—	
?	05,25	1 u	L ?	03,64 v s	04,58	3
	—			01,03 s s	—	
	3397,65	1 u		3397,44 s s	—	
	94,1			93,98 s s	—	
	—		Bd. ?	91,96 s s	—	
	89,95	1 u		—	—	
	89,5	2 u		89,03 s	3389,38	1 U
	87,23	1 u		87,37 s s	87,10	1 U
	83,03	100 R		82,60 st br	82,87	10 R u
	—			—	80,17	1 U
	72,65	1 u		72,46 s	—	
	71,8	1 u		—	—	
	—			—	69,67	3 u
	67,03	1 u		—	—	
	65,05	1 u		64,79 s s	—	
	61,9	1 u		—	63,92	2 u
	61,20	1 u		61,78	—	
?	54,5	1 u		—	—	
	53,4	1 u		—	—	
	52,21	2 u		51,87 s s	—	
	49,45	1 u		—	—	
	47,65	1 u		—	—	
	44,85	1 u		—	—	
	43,34	1		—	—	
	41,45	1 u		—	—	
	39,35	1 u		—	39,24	1 U
	34,5	1 u		34,11 s s	—	
	33,82	1 u		—	33,68	1 U
	32,02	2 u		—	31,81	4 u
?	30,77	1 u		—	30,55	3 u
	29,15	1 u		—	29,81	3 u
	—			27,65 s u	27,150	4 u
	26,05	1 u		—	—	
	23,0	1 u		23,07 s s	—	
?	21,90	1 u		21,78 s s	—	
	18,35	1 u		—	—	
	16,45	1 u		16,35 s u	—	
?	15,5	1 u		—	15,39	1 U
	12,82	2 u		—	12,60	1 U
	08,70	1 u		—	—	
	07,35	1 u		—	—	
	04,7	1 u		05,54 s u	—	
	04,2	1 u		—	—	

Tafel 2 (Fortsetzung).

Exner und Haschek Rowland		Wagner Intern.	Frings Intern.	
3301,70	3 u	—	3301,53	2 u
3299,60	2 u	—	3299,46	2 u
99,0	1 u	—	—	
97,87	1 u	—	97,64	1 U
95,70	1 u	3295,41 st br	95,467	1 U
94,43	1 u	—	94,1	1 U
93,18	1 u	—	93,04	1 U
92,6	1 u	—	—	
89,30	2 u	—	89,16	2 u
88,1	1 u	—	—	
86,9	1 u	—	—	
86,08	1 u	—	—	
80,81	100 R	80,78 s s	3280,650	10 R u
76,20	1 u	—	—	
—		—	74,410	2 u
—		71,94 s s	—	
70,3	1 u	—	—	
69,95	1 u	69,85 v	—	
68,6	1 u	—	—	
67,50	1	67,33 sch	67,32	1 u
64,37	1 u	—	—	
62,9	1 u	—	—	
58,7	1 u	58,72 s s	—	
57,5	1 u	57,50 s s	—	
56,7	1 u	—	56,70	1 U
54,0	1 u	54,06 s s	—	
52,92	2 u	52,92 v	52,74	2 u
51,4	1 u	—	—	
50,05	1 u	49,86 v	49,76	1 u
49,3	1 u	49,00 s s	—	
47,37	1 u	—	47,53	4 u
46,0	1 u	—	—	
45,10	4 u	45,00 v	44,95	2 u
41,38	1 u	41,41 s s	41,14	1 u
40,95	1 u	40,56 v	—	
33,25	1 u	33,20 v	33,71	1 U
—		—	33,15	1 U
31,5	1 u	—	—	
30,15	1 u	—	29,96	1 u
29,15	1 u	28,88 s u	—	
25,20	1 u	25,24 s u	—	
23,63	3 u	23,49 u	23,47	2 u
21,6	1 u	—	—	
18,85	1 u	—	—	
18,2	1 u	18,24 s	18,41	1 u
16,85	2 u	16,70 s	16,708	1
15,65	1 u	15,54 s	—	
10,2	1 u	09,97 s	—	
08,38	1 u	08,18 s	08,23	1 U
07,50	1 u	07,34 s	07,36	1 U
03,83	1 u	—	—	
02,00	2 u	—	—	
—		01,06 s	00,90	2 u
00,18	1 u	3199,80 s	3200,04	1 U

Tafel 2 (Fortsetzung).

Exner und Haschek Rowland		Wagner Intern.	Frings Intern.	
3198,35	1 u	3197,99 s	—	
93,7	1 u	93,44 s s	—	
92,0	1 u	91,84 s s	3191,848	1
87,95	1 u	87,79 s s	87,81	1 U
86,1	1 u	—	—	
85,25	1 u	85,29 s s	85,09	2 u
84,3	1 u	84,05 u	—	
—		81,62 s s	81,63	1 u
80,85	3	80,66 s s	80,69	3 u
—		79,24 s s	79,24	2 u
77,8	1 u	—	—	
76,55	1 u	—	—	
—		—	75,03	1 u
74,3	1 u	—	—	
73,77	1 u	73,55 s s	73,62	1 U
72,35	1 u	72,29 s s	72,31	2 u
—		70,64 s s	70,77	2 u
53,30	2 u	53,19 s s	53,17	2 U
50,0	1 u	50,06 s s	—	
42,2	1 u	—	—	
—		—	38,58	2 u
—		—	35,02	2 u
—		—	32,78	2 u
30,8	1 u	30,88 v	—	
30,1	1 u	—	—	
24,15	1 u	24,11 s s	—	
18,05	1 u	17,84 s s	17,90	1 u
15,8	1 u	15,42 s s	15,67	1 u
14,8	1 u	—	—	
02,96	1 u	02,76 s s	—	
3099,24	1	—	3099.11	1 u
96,7	1 u	3096,51 sch	—	
81,1	1 u	3080,80 s s	—	
—		—	3047,09	1 u
—		—	34,12	1 u
28,45	1 u	—	—	
13,06	1 u	12,85 s	12,92	1 u
2991,75	1 u	—	—	
86,5	1 u	—	—	
83,65	1 u	—	—	
57,6	1 u	—	—	
43,75	1 u	—	—	
38,66	6	2938,53 u	2938,51	4 u
34,35	20	34,18 u	34,21	6 u
29,48	10	29,30 sch	29,34	5 u
20,18	5 u	19,99 u	20,03	3 u
17,05	1 u	—	—	
02,20	10	02,09 u	02,06	4 u
2896,61	10	2896,50 u	2896,470	4 u
82,3	1 u	82,32 s s	—	
78,90	1	79,16 s s	—	
78,06	1	—	—	
73,73	10	—	73,64	5 u
70,85	1 u	—	—	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Exner und Haschek Rowland		Wagner Intern.	Frings Intern.	
2862,3	1 u	—	2862,14	1 U
57,4	1 u	—	57,26	2 u
52,7	1 u	—	52,53	2 u
49,6	1 u	—	49,42	3 u
—		—	45,01	2 u
44,1	1 u	—	43,95	3 u
37,87	1 u	—	37,59	2 u
34,52	1	—	—	
—		—	30,06	2 u
29,3	1 u	—	—	
27,3	1 u	—	27,04	2 u
—		2824,44 v	24,362	3 u
23,97	1 u	—	23,80	3 u
—		—	23,07	3 u
21,2	1 u	—	20,99	2 u
—		—	19,212	2 u
15,68	10	15,56 u	15,753	7 u
2799,80	20	—	2799,64	7 u
86,60	2 u	2786,59 s s	—	
67,64	50	67,53 st sch	67,53	9 u
56,58	20	56,49 u	56,49	8 u
44,02	6	43,88 sch	43,911	5 u
21,86	3	21,78 sch	21,78	4 u
17,38	1 u	—	—	
16,27	1	—	16,23	2 u
12,17	30 r	12,06 st	12,05	8 u
11,31	8	11,17 f	11,22	4 u Tr
08,53	1	—	—	
2688,49	2 u	2688,67 s s	2688,31	2 u
84,97	1 u	—	—	
81,48	15	81,40 u	81,36	7 u
76,75	1 u	—	—	
60,59	20	60,44 sch	60,46	8 u
57,88	1	—	—	
56,94	10	56,91 u	56,92	5 u
—		—	56,65	3 u
43,67	1	—	—	
37,98	1	—	37,87	2 u
37,63	1	—	—	
28,70	4	28,63 s s	28,57	4 u
25,80	3 u	25,53 s s	25,65	4 u
20,90	1	—	—	
19,72	1 u	—	—	
17,21	1 u	17,31 s s	—	
14,65	10 u	14,56 u	14,57	7 u
06,23	10 u	06,14 u	06,16	7 u
02,27	1	—	02,15	1 u
2598,6	1 u	2598,68 s s	2598,7	2 U
95,76	3 u	95,56 s s	95,69	5 u
86,30	1	—	—	
84,30	1 u	—	—	
80,86	20	80,63 u	80,74	8 u
75,8	1 u	75,80 s s	—	
67,28	2 u	67,15 s s	67,16	4 u

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Exner und Haschek Rowland		Wagner Intern.	Frings Intern.	
2564,50	5 u	2564,43 s s	2564,41	5 u
63,02	5	62,94 s s	62,90	6 u
62,64	1	—	—	
57,6	1 u	—	—	
53,52	2 ·	53,38 f sch	53,41	4 u
39,47	1 u	—	—	
37,92	1 u	—	—	
35,39	10	35,31 sch	35,32	8 u
32,8	1 u	—	—	
30,6	1 u	—	—	
21,28	1 u	—	—	
09,23	1	—	—	
07,39	2 u	—	—	
06,72	10	06,62 sch	06,60	7 u
04,87	1	—	04,76	3 u
04,20	6	04,07 s s	04,09	5 u
—		—	2498,81	1 u
—		—	88,93	2 u
2486,73	2 u	2486,87 s s	86,72	3 u
—		—	86,54	2 u
85,87	4	—	85,78	4 u
80,50	10	80,47 u	80,40	6 u
79,40	1 u	—	—	
77,34	15	77,34 u	77,28	7 u
76,83	1 u	—	76,80	2 u Tr
76,30	1 u	—	—	
73,92	20	73,89 sch	73,80	8 u
73,00	3	73,05 f	72,92	2 u Tr
71,44	1 u	—	71,35	1 u
69,67	3	—	69,56	3 u
66,47	1 u	—	—	
64,05	1 u	—	—	
62,34	10	—	62,25	5 u
61,36	1 u	—	—	
60,40	10	60,38 s	60,32	6 u

Eder Intern.	Exner u. Haschek Rowland		Wagner Intern.		Frings Intern.	
—	2457,72	1 u	—		—	
—	53,39	20	2453,41	st	2453,41	7 u
—	50,49	1	—		—	
—	48,01	20	47,99	st	47,91	8 u
—	46,42	5	46,40	s	46,34	4 u
—	45,64	1	—		—	
—	44,30	8	—		44,225	6
—	37,89	30	37,88	st	37,79	9 u R
—	36,70	2	—		36,64	2 u
—	—		—		33,55	1 u
—	—		—		30,37	3 u
—	29,73	20	29,71	u	29,624	8 u
—	28,29	3 u	28,29	s	28,24	5 u

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Eder Intern.		Exner u. Haschek Rowland		Wagner Intern.		Frings Intern.	
—		2422,70	2 u	2422,50	s s	2422,58	3 u
—		20,19	10	20,15	st	20,06	7 u
—		14,91	1	—		—	
2413,21	10	13,31	20	13,31	st	13,19	8 u R
11,37	8	11,49	15	11,43	st	11,35	7 u
10,09	2	10,20	2	10,07	u	10,08	2 u
—		09,09	1	09,08	u	08,96	1 u
04,98	1	05,08	3 r u	—		—	
02,59	1	02,68	3 u	02,61	u	02,52	4 u
—		—		2399,97	s s	—	
—		2397,74	1	—		—	
2395,64	3	95,76	3	—		—	
92,94	2	93,06	2 u	92,99	s	2392,97	3 u
90,55	4	90,66	5 u	90,61	u	90,55	5 u
86,80	1	86,91	2	—		86,79	3 u
86,34	1	86,40	2	86,42	v	86,30	4 u
83,21	1	83,25	2	83,24	v	—	
—		80,2	1	—		—	
—		79,8	1	—		—	
—		75,0	2 u	75,15	v	75,01	4 u
—		73,79	2	—		—	
—		—		—		69,88	4 u
65,67	1	65,77	2 u	65,72	s	65,70	3 u
63,99	5	64,09	5	63,98	v	63,99	6 u
62,17	4	62,28	4	62,18	v	62,19	5 u
58,85	7	58,95	6 r	58,85	v	58,85	7 u
57,92	1	58,00	8	57,91	st	57,92	7 u
43,75	1	43,85	1 u	43,73	s s	—	
41,92	1	42,00	2	—		41,89	2 u
39,16	1	39,25	2	—		39,16	1
—		33,80	1 u	—		—	
32,25	2	32,37	2	—		32,25	2 u
31,36	8	31,48	10	31,35	st	31,35	7 u
—		29,2	1 u	—		—	
25,03	5	25,20	6	25,10	s	25,01	6 u
24,65	5	24,76	6	24,50	st	24,65	7 u
21,50	2	21,64	2 u	21,49	s s	21,53	4 u
20,23	7	20,37	10	20,22	st	20,23	8 u
18,47	1	18,60	2	—		18,47	3 u
17,03	6	17,13	8	17,01	s s	17,02	7 u
—		15,40	1 u	—		—	
—		14,8	1 u	—		—	
—		12,5	1 u	12,64	s s	—	
09,57	3	09,7	3 u	09,52	v	09,55	5 u
—		—		—		2296,43	1 U
2296,04	2	2296,15	2 u	2296,12	s s	96,03	4 u
90,94	1	91,17	1	—		—	
86,42	2	86,57	2	—		86,44	4 u
82,56	1	82,74	1	—		82,25	2 u
79,96	6	80,10	4	79,93	u	79,96	7 u
77,37	2	77,50	2 u	77,33	s s	77,38	3 u
75,24	2	75,39	2 u	75,21	s s	75,25	4 u
—		74,23	1 u	—		—	
—		73,37	1	—		—	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Eder Intern.		Exner u. Haschek Rowland		Wagner Intern.		Frings Intern.	
—		2257,48	1	—		—	
2253,46	2	53,52	2 u	2253,44	s	2253,43	4 u
—		50,33	1	—		50,20	2 u
48,72	4	48,81	2 u	48,71	u	48,71	6 u
46,37	4	46,50	4	46,36	s s	46,38	6 u
—		43,6	1 u	—		—	
—		41,87	1 u	—		41,78	3 u
41,34	1	41,42	1	—		41,36	2 u
40,44	1	40,50	2 u	40,25	v	40,40	3 u
38,36	1	38,47	2	—		38,33	2 u
—		33,80	1	—		—	
29,49	2	29,65	3 u	29,45	v	29,48	6 u
26,09	1	26,25	2 u	26,22	s s	26,07	3 u
—		23,15	1	—		—	
19,69	2	19,75	2 u	19,79	s s	19,65	3 u

Luftlinien

5679,44	3 u	N	4330,97	1 U	N, O
4805,92	1 U	N	19,60	3 u	O
03,24	3 U br	N	17,11	3 u	O
4788,18	1 u br	N	4241,78	3 U br	N
80,04	1 U	N	23,20	1 U	N
18,37	1 U	N	4189,84	3 u	O
05,35	3 U	N	85,48	2 u	O
4699,24	2 U br	O	69,28	1 U br	O
76,20	2 u	O	53,60	2 U	O
61,61	3 u	O	45,92	3 U	N, O
50,79	1 U	N, O	19,26	3 u	N, O
49,09	4 u	O	12,07	1 U br	O
43,08	3 u	N	10,83	2 u	O
41,76	3 u	O	05,02	2 U br	O
40,56	1 U	N	03,24	2 U br	N
38,79	2 U	O	4097,29	3 U br	N, O
30,53	6 u	N	92,98	1 U	O
21,38	3 u	N	75,91	4 u	O
13,87	2 u	N	72,21	4 u	O
07,10	4 u	N	69,95	4 u	O
01,47	4 u	N	41,75	3 U br	N
4596,11	3 u	O	3982,73	2 U	O
90,91	3 u	O	73,28	5 u	O
07,57	1 U	N	68,47	2 u	A
4467,82	1 U	O	55,88	2 u	N
65,55	1 U	O	54,40	2 u	O
52,36	1 U	O	19,09	3 u	N, O
25,80	1 U	N	11,98	2 u	O
16,97	3 u	O	09,15	1 U	N
14,87	2 u	O	3882,24	4 U	O
4366,86	3 u	O	10,05	1 U	N
49,40	5 u	O	3759,88	5 u	O
47,92	3 U	N, O	27,32	4 u	O
45,52	4 u	O	12,73	3 u	O

Luftlinien					
3437,23	5 u	N	2544,94	3 u	O
08,19	1 u	O	07,23	4 u	N, O
3390,26	2 u	O	2433,55	2 u	O
77,17	2 u	O	04,94	4 u	?
73,12	4 u	N	2395,60	6 u	A

Verunreinigungen					
3545,98	4 u	Nb	2276,22	4 u	Cu
3496,99	4 u	V	46,94	5 u	Cu
3273,94	7 u	Cu	42,57	5 u	Cu
42,68	2 u	Pd	30,05	4 u	Cu
2492,145	3	Cu	28,82	4 u	Cu
89,68	3 u	Cu	27,74	2 u	Cu
00,10	2 u	Cu	18,07	4 u	Cu
2294,34	5 u	Cu			

Gesetzmäßigkeiten.

Nachdem es Balmer zuerst gelungen war, die damals bekannten Linien des Wasserstoffs in einer Formel zusammenzufassen, war die Richtung gegeben, in der man bis auf weiteres die Linienspektra auf ihren gesetzmäßigen Bau hin zu untersuchen hatte. Die Balmersche Formel lautet:

$$\lambda = \frac{h \cdot m^2}{m^2 - 4},$$

wo m die Reihe der ganzen Zahlen und h eine Konstante, nämlich den kleinsten gemeinschaftlichen Faktor der H-Linien bedeuten. Auch sämtliche nachher beobachteten Linien des Wasserstoffes werden durch die Formel absolut genau dargestellt. Schon ein paar Jahre später stellen Kayser und Runge eine allgemeinere Formel auf, die analog der obigen gebaut und von der jene ein einfacher Spezialfall ist. In dieser Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = A + Bm^{-2} + Cm^{-4}$$

durchläuft m die positiven ganzen Zahlen und A, B und C bedeuten für das Element charakteristische Konstanten. Reziprok geschrieben, d. h. anstatt der Wellenlänge die Schwingungszahl gesetzt, geht die Balmersche Formel in die Gestalt über:

$$\frac{1}{\lambda} = A + Bm^{-2}.$$

Fast gleichzeitig mit Kayser und Runge hat auch Rydberg eine Serienformel gefunden. Sie wird in der Form

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(m + \mu)^2}$$

angeben; m durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen und μ liegt durch passende Wahl des ersten Wertes von m zwischen 0 und 1. Diese Formel weicht indessen von der vorhergehenden nicht wesentlich ab, denn in eine Reihe entwickelt heißen die drei ersten Glieder:

$$\frac{1}{\lambda} A + Bm^{-2} + 2\,\mu B m^{-3} = A + Bm^{-2} + Cm^{-3}.$$

Praktisch sind demnach die Formeln auch ziemlich gleichwertig. Von Ritz stammt schließlich die genaueste und umfassendste Serienformel:

$$v = A - \frac{N}{[m + \alpha + \beta(A - v)]^2}.$$

Darin sind: v die aufs Vakuum reduzierte Schwingungszahl, A die Schwingungszahl für das letzte Glied der ersten Nebenserie, N eine allgemeine Konstante, α und β zwei für das Element charakteristische Konstanten, m durchläuft wieder die Reihe der ganzen Zahlen.

Mit großem Erfolge haben Kayser und Runge zunächst die Spektrallinien der Alkalimetalle in Serien vereinigen können. Fast sämtliche Linien ihrer Spektra lassen sich in einer Haupt- und zwei Nebenserien einordnen, derart, daß die Linien derselben Serie gleichen Charakter besitzen. Nicht so ausgiebig konnten in den nächst verwandten Gruppen mit den Elementen Kupfer, Silber und Gold an der Spitze die Formeln verwertet werden. Nur verhältnismäßig wenige Linien dieser linienreichen Spektra sind in Serien zusammenfaßbar. Bei dem in Frage stehenden Element des Silbers sind bisher sieben Linienpaare mit konstanter Schwingungsdifferenz beobachtet worden. Zur ersten Nebenserie rechnen drei Paare mit den Ordnungszahlen $m = 4, 5$ und 6; von dem Paare $m = 7$ hat man noch die erste Linie beobachtet. Für die zweite Nebenserie ist $m = 3, 4$ und 5; von $m = 6$ kennt man noch die erste Linie des Paares. Die Hauptserie ist nur mit einem Paare $m = 3$ bekannt, welches die stärksten Linien des ganzen Spektrums enthält. Sie verläuft ganz im Ultravioletten, wo die Beobachtungen noch ausstehen. Kayser und Runge fanden noch zwei Paare mit der gleichen Schwingungsdifferenz, die keiner der Serien angehören. Im folgenden gebe ich die von mir nach dem neuen System gemessenen Serienlinien wieder sowie das Paar $m = 3$ der zweiten Nebenserie. Letzteres ist früher

von Lewis mit $\lambda = 7688,4$ bzw. 8274,02, von Randall[8]) mit $\lambda = 7688,2$ bzw. 8274,1 und kürzlich von Bicker international mit dem Werte $\lambda = 7687,84$ bzw. 8273,82 gemessen worden. λ_0 bedeutet die aufs Vakuum reduzierte Wellenlänge.

Beobachtungen.

λ	λ_0	Intensität	$\frac{1}{\lambda_0}$	1. Nebenserie			2. Nebenserie		
				m	Differenz	Fehlergrenze	m	Differenz	Fehlergrenze
8273,82	8276,05	?	12083,06				3	920,98	0,8
7687,84	7689,92	?	13004,04				3		
5471,51	5473,13	6 u	18271,1	4	920,7	0,9			
5209,03	5210,57	8 u	19191,8	4					
4668,51	4670,18	8 u	21412,5				4	921,9	1,0
4476,08	4477,40	8 u	32334,4				4		
4212,04	4213,29	10 R u v	23734,4	5	917,6	6,3			
4055,26	4056,46	7 R u v	24652,0	5					
3981,641	3982,82	6 u r	25107,9				5	920,7	1,6
3840,80	3841,93	2 u r	26028,6				5		
3810,7	3811,85	5 U v	26234,0	6	914,4	8,0			
3682,37	3683,46	3 u v	27148,4	6					
3624,4	—	2 U	—	7					
				Hauptserie					
3382,897	3383,89	10 R	29551,8	3	921,9	0,6			
3280,683	3281,52	10 R	30473,7	3					

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I, II, V** u. **VI.**
2) J. Trownbridge and W. C. Sabine, Phil. Mag. (5) **26.** 1888.
3) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. 1896.
4) J. R. Rydberg, Astrophys. J. 6. 1897.
5) Fr. Exner und E. Haschek, Tabellen der Funkenlinien 1902.
6) Derselbe, Tabellen der Bogenlinien 1904.
7) Eder und Valenta, Wien. Ber. **118.** IIa. 1909.
8) O. Neovius, Bih. Kgl. so. vet.-acad. Handlung **17.** I. Nr. 8. 1891.
9) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **33.** 1910.
10) H. M. Randall, Ann. d. Phys. (4) **33.** 1910.
11) P. Joye, Ann. de chim. et de phys. (8) **21.** 1910.
12) M. Aretz, Dissert., Bonn 1911.
13) W. G. Duffield, Phil. Trans., A 211. 1911.
14) F. J. Kasper, Dissert., Bonn 1911.
15) F. L. Wagner, Dissert., Bonn 1911.
16) H. Oellers, Dissert., Münster 1912.
17) H. Hertenstein, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 1912.
18) Ch. Wali-Mohammad, Dissert., Göttingen 1912.
19) H. Lehmann, Ann. d. Phys. (4) **39.** 1912.
20) H. Könemann, Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 1913.
21) J. M. Eder, Wien. Ber. **122.** IIa. 1913.
22) W. Huppers, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1913 u. 1914.
23) B. Reißmann, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1913 u. 1914.
24) L. Janicki und R. Seeliger, Ann. d. Phys. (4) **44.** 1914.

Über die Photobromierung des Toluols.

Von
K. Andrich und M. Le Blanc.

(Fortsetzung.)

8. Trennung von Benzylbromid und Bromwasserstoff. Nach vollendeter Reaktion wurde, wie eben beschrieben, Natriumazetat eingesaugt. Die Verwendung von Natriumazetat war dadurch bedingt, daß die verdünnte Bromwasserstoffsäure, die durch Einsaugen von reinem Wasser entstanden wäre, das Benzylbromid beim Schütteln teilweise verseift hätte. Alkalien hätten dies natürlich auch getan. Durch das Natriumazetat wurde die Bromwasserstoffsäure durch Essigsäure ersetzt, deren Unschädlichkeit durch einige Versuche nachgewiesen wurde. Zuerst war versucht worden, den HBr aus der Toluollösung, ähnlich wie es v. d. Laan getan hatte, durch einen Luftstrom zu entfernen, aber ohne Erfolg.

Nach dem Einbringen des Natriumazetats wurde der Apparat kräftig durchgeschüttelt und sein Inhalt in einen kleinen Scheidetrichter gegossen. Dann wurde das Einleitungsrohr *B* und der Kühler durch Einspritzen von Wasser bei *F* ausgespült, so daß das Wasser nach *A* lief, und der Apparat nochmals kräftig geschüttelt. Mit dem Waschwasser wurde der Inhalt des Scheidetrichters ausgewaschen. Zu dem aus dem Trichter abgelaufenen Wasser wurde etwas Toluol gesetzt, um beim Trennen mitgerissene Tröpfchen der Toluollösung aufzunehmen. Dies Toluol wurde nochmals abgehoben und mit der Benzylbromidlösung vereinigt. Das Toluol wurde in einen Kolben gegossen und Trichter, Apparat und Kühler zweimal mit Alkohol ausgespült. In der wässerigen Lösung wurde HBr nach Volhard titriert, in der Toluollösung das Benzylbromid bestimmt. Um das Verfahren zu prüfen, wurden einige blinde Versuche angestellt. Im Gefäß wurde Benzylbromid abgewogen, mit Toluol verdünnt, Natriumazetatlösung und 20 ccm ca. 0,1-n. HBr zugegeben. Dann wurde kräftig durchgeschüttelt und verfahren, wie eben beschrieben.

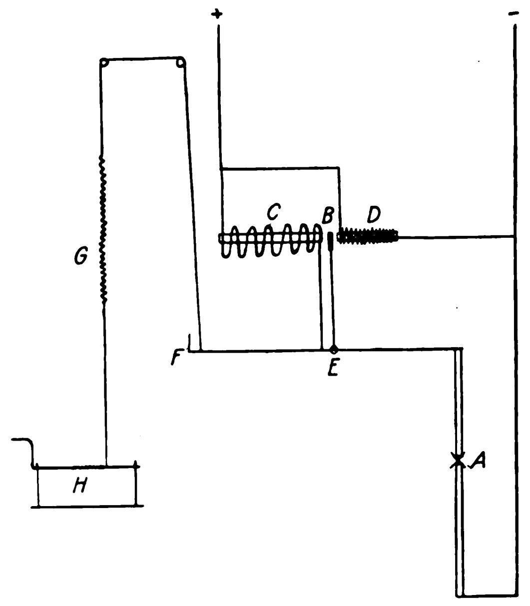
HBr		Bz	
geg. (in ccm Ag)	gef.	geg.	gef.
27,43	27,63	0,3950	0,3961
27,43	27,56	0,3700	0,3659
27,43	27,50	0,3571	0,3576
—	—	0,2505	0,2489

Bei Versuch 2 war nicht lange genug gekocht worden; der scharfe

Geruch des Benzylbromids war beim Titrieren noch bemerkbar. Bei Versuch 4 wurde das AgBr in KCN gelöst, 0,1570 g Ag durch Elektrolyse gefunden.

Lichtquellen und Lichtfilter.

Die Aufgabe, in allen Spektralbezirken Licht zu erhalten, brachte es mit sich, daß sehr verschiedenartige Lichtquellen benutzt werden mußten. Bei einigen Vorversuchen gebrauchten wir eine Kohlenfadenglühlampe, später, um auch im Ultraviolett Licht zu haben, den Lichtbogen zwischen Eisenstäben. In eine gewöhnliche selbstregulierende Differentialbogenlampe wurden Eisenstäbe von 18 und 14 mm Durchmesser eingesetzt. Diese Lampe hatte den Vorteil, bei gelegentlichem Abschmelzen der Elektroden nicht wie Lampen mit Handregulierung zu verlöschen. Wenn die Lampenspannung sich in den Grenzen von 36—40 Volt hielt, brannte sie stundenlang ganz ruhig. Später wurde erkannt, daß durch geringe Änderungen der Spannung die Lichtstärke außerordentlich beeinflußt wird; daher mußte bei genaueren Versuchen die Spannung ganz konstant gehalten werden. Dazu wurde die in Fig. 3 skizzierte Vorrichtung angewandt. *C* ist die Haupt-, *D* die Nebenschlußspule der Reguliervorrichtung. Das zum Nachschieben der Elektroden dienende Uhrwerk ist der Deutlichkeit halber weggelassen. Mit dem Hebel *FB*, der sich um *E* dreht, ist die eine Elektrode der Lampe verbunden. *F* kann durch die Winde *H* mit Hilfe der Feder *G* verschieden stark in die Höhe gezogen werden. Je stärker *G* gespannt ist, desto mehr werden die Elektroden zusammengeschoben, und die Spannung sinkt. Umgekehrt steigt die Spannung an der Lampe bei geringerer Spannung der Feder *G*. Hierdurch



Figur 3.

war eine Regulierung bis auf $^1/_4$ Volt möglich. Will man die Lampe mit weniger Amp. brennen, so sind bei *F* Gewichte aufzulegen, weil sonst die Hauptstromspule die Elektroden nicht genügend auseinanderzieht. Durch verschiedene Belastung bei *F* konnten Stromstärken von 5—20 Amp. verwandt werden. Ein weiterer Vorteil war, daß die Reguliervorrichtung in beliebigem Abstand von der Lampe, in der Nähe der Meßinstrumente aufgestellt werden konnte.

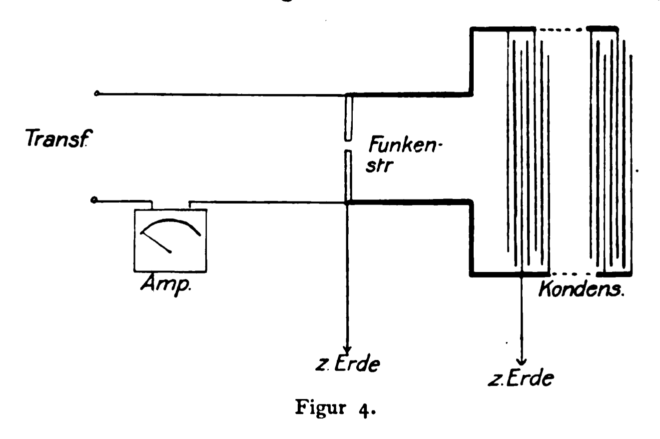
Zur Erzeugung des Kupferbogens, der bei einigen Versuchen gebraucht wurde, wurde dieselbe Lampe mit Kupferelektroden von 18 mm (Anode) und 14 mm (Kathode) Durchmesser versehen; am besten brannte der Bogen bei 15 Amp. und 35 Volt.

Weiterhin kamen eine Projektions-Nernstlampe und eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus zur Verwendung.

Funkenlicht.

Bei einigen Versuchen mußte Funkenlicht verwendet werden. Da es nicht ganz einfach ist, in rationeller Weise lichtstarke Funken zu erhalten, sind vielleicht unsere Erfahrungen von Interesse. Weil der rotierende Quecksilberunterbrecher Dauerbetrieb bei hoher Belastung nicht verträgt, und der Wehneltunterbrecher außer anderen Unbequemlichkeiten durch seinen großen Spannungsabfall erhebliche Energieverluste verursacht, wurde mit Wechselstrom (50 Perioden) gearbeitet. Dieser wurde von einem rotierenden Einankerumformer (Siemens-Schuckert), betrieben mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung, geliefert. Zuerst verwendeten wir einen Klingelfußschen Funkentransformator und eine Batterie von 12 Leydener Flaschen von je 2,5 m Kapazität. Im Laufe der Arbeit wurde die Anordnung beträchtlich verbessert. Zur Erzeugung der Hochspannung wurde ein Transformator von Siemens-Schuckert benutzt, der primär 145 Volt und 18,5 Amp. aufnehmen konnte. Die Sekundärwicklung war in 4 Teile getrennt, die beliebig parallel und hintereinander geschaltet werden konnten, so daß sich 2500, 5000 und 10000 Volt bei 1, 0,5 und 0,25 Amp. erhalten ließen. Als Kondensatoren dienten zunächst 8, später 14 Franklinsche Tafeln von je 0,64 qm einseitiger Belegfläche bei 3 mm Glasstärke. Unbedingt nötig war, die Sekundärstromstärke zu messen, um Beschädigungen des Transformators zu vermeiden; dazu wurde ein Hitzdrahtamperemeter in die vom Transformator ausgehende Leitung (nicht in die Leitung von den Kondensatoren zur Funkenstrecke!) eingeschaltet. Die Sekundärspannung konnte man nach der Primär-

spannung schätzen. Die Leitung zwischen Funkenstrecke und Kapazität bestand aus 4 mm dicken Drähten; schwächere erhitzten sich stark. Diese Verbindung mußte möglichst kurz sein. Es war nicht gleichgültig, ob man die Leitung vom Transformator erst zur Funkenstrecke und von da zur Kapazität führte, oder umgekehrt; im ersten Falle wurden hellere Funken erhalten. Eine Belegung wurde geerdet. Dabei fanden zwischen der Erdleitung und einer benachbarten Wasserleitung, wahrscheinlich durch stehende elektrische Wellen, öfters heftige Entladungen statt. Deshalb war große Vorsicht zu beobachten (Fig. 4).



Figur 4.

So erhielten wir mit 8 Platten bei 10000 Volt und 0,25 Amp. kräftige, aber nicht sehr konstante Funken. Bei 5000 Volt und 0,5 Amp. indessen entstanden kaum noch Funken, sondern ein Lichtbogen. Wenn aber in diesen ein kräftiger Luftstrom geblasen wurde, erhielten wir recht konstante, sehr intensive Funken. Gleichzeitig wurden die Elektroden abgekühlt und die Metalldämpfe entfernt. Dies Mittel hat schon Warburg[25]) benutzt, um den Funken konstant zu halten und die Aureole zu entfernen. Der Luftstrom wurde von einem Zentrifugalgebläse, von der Achse des rotierenden Umformers durch Riemen angetrieben, geliefert und durch ein 2,5 cm weites, an der Mündung etwas verengtes Rohr dem Funken zugeführt. Da die Helligkeit des Lichtes von der Stärke des Luftstromes abhing, wurde, um die Umdrehungszahl des Gebläses konstant zu halten, auf den Riemen eine Spannrolle gelegt und auch die Tourenzahl des Umformers (gemessen durch ein Tachometer) auf demselben Wert erhalten. Hierzu war in die Magnetwicklung desselben ein großer regulierbarer Widerstand geschaltet; durch Einschalten von Widerstand konnte die Umdrehungszahl erhöht werden.

Um die günstigsten Bedingungen für den Betrieb der Anlage zu finden, wurde die Strahlung des Funkens unter verschiedenen Umständen durch eine Thermosäule mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers gemessen. Zur Absorption der Wärmestrahlen wurde vor die Säule eine 5 mm dicke Wasserschicht in einer Quarzküvette gebracht. Der Höchstwert der Lichtstärke ließ sich erreichen: durch Schaltung auf 5000 Volt, möglichst hohe, durch die höchst zulässige Sekundärstromstärke (0,4—0,5 Amp.) begrenzte Primärspannung (ca. 100 Volt), stärksten Luftstrom, höchste Kapazität im Kondensator. Ohne sichtbaren Einfluß war eine geringe Änderung der Periodenzahl (durch Verstellung der Umdrehungsgeschwindigkeit). Unter diesen Umständen war der Wattverbrauch pro Skalenteil Ausschlag am kleinsten. Zu berücksichtigen war auch der Energieverlust durch den Regulierwiderstand im Primärstromkreis. Auch dieser war unter den genannten Bedingungen am geringsten. Die Funkenlänge wai etwa 8 mm. Der Energieaufwand im Primärkreis betrug etwa 1,5 Kilowatt.

Das so erzeugte Licht ist sehr reich an Ultraviolett, z. B. fluoreszierten bei der Verwendung von Eisenelektroden Glasgegenstände mit hellem blauen Licht, was bei anderen an Ultraviolett reichen Lichtqullen, namentlich der Quarzquecksilberlampe, nicht in dem Maße beobachtet werden konnte.

Zur Aufnahme der Lichtquellen diente ein großer, innen mit Asbestpapier ausgeschlagener Kasten, der zur Ventilation durch ein weites Rohr mit einem Abzug verbunden war. Bei der Funkenstrecke wurde der nicht geerdete Draht durch eine Paraffinplatte eingeführt, die andere Zuleitung brauchte nicht besonders isoliert zu werden. Die Verstellung der Funkenlänge geschah von außen durch biegsame Übertragungen, die lichtdicht durch die Wand geführt wurden.

Einige gute Rezepte zur Herstellung von Lichtfiltern hat Winther[26]) angegeben; allerdings war sein Filter für λ 313 der Quecksilberlampe für unsere Zwecke nicht brauchbar, weil es Gelb und Grün durchläßt. Bei Angaben anderer Autoren[26]) sind entweder die Konzentrationen der absorbierenden Stoffe und die Durchlässigkeiten für verschiedene Farben nicht angegeben, oder das filtrierte Licht ist, wenn es wirklich monochromatisch ist, zu schwach. Die von Bruner und Czarnecki[27]) benutzten Filter (gesättigte $K_2Cr_2O_7$-Lösung für Gelb, 5 %ige K_2CrO_4-Lösung für Gelb und Grün, 0,0025 % Methylviolettlösung für Blau und Violett, alles in 2 cm Schichtdicke) sind nicht monochromatisch, außer dem Gelbfilter; das Methylviolett läßt zudem noch die ziemlich starke Linie bei 366 durch.

Es wurden Filter für die Wellenlängen 579, 546, 460—500, 436, 324,7—327,4 und 280—310 hergestellt. Die Filterlösungen wurden in eine Doppelküvette, bestehend aus 3 runden Quarzplatten von 5 cm Durchmesser, getrennt durch 2 Glasringe von je 0,5 cm Dicke, gebracht. Jeder Ring war von der Seite her zweimal durchbohrt; in die dicht nebeneinander liegenden Löcher waren Glasröhrchen eingeschliffen, so daß die Flüssigkeiten in den Zellen zirkulieren konnten. Gekittet wurde die Küvette anfangs mit Chromatgelatine, später für wässerige Lösungen mit Marineleim, für alkoholische mit Gelatine. Die Küvette paßte in eine Fassung, die auf einen Doppelquarzkondensator von 7 cm Brennweite der einzelnen Linsen, die also zusammen 3,5 cm Brennweite hatten, gesteckt werden konnte. Die Durchlässigkeiten der Filter wurden mit einem Nernst-Königschen Spektralphotometer gemessen; ferner wurde bei den Filtern von 546—280 $\mu\mu$ das Absorptionsspektrum aufgenommen, um die Durchlässigkeit im Ultraviolett zu prüfen. Die Filter wurden folgendermaßen hergestellt.

λ 579: 0,5 %ige oder 0,25 %ige wässerige Eosinlösung von 5 mm Schichtdicke, sodann Gelbgläser Nr. 5657 und 5899 von Schott von je 1 mm Dicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

λ 546: 0,01 %ige wässerige Lösung von Malachitgrün bei 5 mm Schichtdicke und Gelbgläser wie vorhin. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

λ 460—500: 0,05 %ige wässerige Lösung von Malachitgrün bei 5 mm Schichtdicke und 1,2 %ige alkoholische Lösung von nicht besonders gereinigtem Triphenylmethan[28]) bei 1 cm Schichtdicke. Lichtquelle: Nernstlampe. Läßt durch: bei 520 0,66 %, bei 510 1,68 %, bei 492 31,4 %, bei 480 37,1 %, bei 470 35,0 %, bei 460 3,25 %, bei 450 0,66 %. Wenn das von dieser Kombination noch durchgelassene Rot stört, kann man es durch eine 20 %ige wässerige Lösung von $CuSO_4$ von 5 mm Schichtdicke beseitigen.

λ 436: 0,15 %ige alkoholische Lösung von Viktoriablau *B* bei 5 mm Schichtdicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe. (Einfacher als das Winthersche Filter.)

λ 405: Nach Winther: Lösung von 0,12 % oder 0,06 % Diamantfuchsin I grobe Kristalle und 1,2 % Triphenylmethan[28]) (bei Winther 4 % salzsaures Chinin) in Alkohol bei 5 mm Schichtdicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

λ 366: Nach Winther: 0,06 %ige wässerige Lösung von Diamantfuchsin I grobe Kristalle bei 5 mm Schichtdicke. Lichtquelle: Quecksilberlampe.

In folgender Tabelle sind die Durchlässigkeiten der Filter für die Hg-Linien in Prozent angegeben. k (bei 579 und 405) bedeutet die konzentrierte, v die verdünnte Lösung.

Filter für	579	546	492	436	405	366	334	313	254
579 k	9,20	0,07	—	0,02	—	—	—	—	—
570 v	30,3	0,27	—	0,14	—	—	—	—	—
546	3,9	22,0	33,8	0,02	Spur	Spur	—	—	—
436	0,04	0,11	0,58	29,8	0,1	—	—	—	—
405 k	0,2	0,02	—	—	13,5	—	—	—	—
405 v	4,5[29])	0,13	—	Spur	36,8	—	—	—	—
366	—	—	—	—	0,3	31[30])	Spur	ca. 0,3	Spur

Die Filter für 579, 546, 405, 366 lassen noch das sehr schwache Rot des Hg-Bogens durch. Am wenigsten monochromatisch ist das Filter für 546. Die erhebliche Durchlässigkeit des Grünfilters für 492 schadet nichts, weil diese Linie sehr schwach ist (nach Ladenburg[31]) ist ihre Energie nur 2,8 % von der der grünen Linie).

Filter für λ 324,7—327,4: 0,0087 % Auramin O in Wasser[32]) und 0,016 % Rose bengale in Wasser. Beide Lösungen in 0,5 cm Schichtdicke. Sie dürfen nicht vermischt werden, weil sonst Fällung eintritt. Diese Zusammenstellung läßt außerdem noch Rot und Orange durch; dies kann aber durch Blauuviolglas, 4 mm dick, entfernt werden. Lichtquelle: Cu-Bogen.

λ 270—300: 0,0087 % Auramin O in Wasser und 0,01 % Tetramethyldiamidobenzophenon[33]) in Wasser mit der eben nötigen Menge HCl gelöst. Die Lösungen dürfen nicht vermischt werden, weil sonst das Auramin zersetzt wird. Lichtquelle: Mg-Funken. Die Kombination läßt nach spektrophotographischer Prüfung Rot, Gelb und Grün durch, absorbiert 448—378 vollkommen, läßt 352 ganz schwach und 300 bis 270 ziemlich ungeschwächt durch. Versuche, dieses sichtbare Licht, welches bei unseren Versuchen störte, durch Lösungen von $CoCl_2$ in Alkohol oder konz. HCl zu beseitigen, waren erfolglos. Wir benutzten daher zur Entfernung des Rot, Gelb und Grün die Zerlegung des Lichtes durch ein Quarzprisma. Dies Verfahren ist schon zur Isolierung der Hg-Linie 254 benutzt worden.[34]) Es wurde ein verstellbarer Spalt so nahe als möglich an den Funken gestellt; eine Quarzlinse von 7 cm Brennweite erzeugte mit einem unmittelbar dahinter aufgestellten Prisma ein Spektrum des Mg-Funkens auf einer Blende, mit der die störenden Linien entfernt werden konnten. Die richtige Einstellung wurde mit einem Fluoreszenzschirm geprüft, wobei der Spalt anfangs fast geschlossen war, dann

aber zur Erhöhung der Lichtstärke so weit wie möglich geöffnet wurde (ca. 2—3 mm).

λ 250 + 255, ferner λ 202—214 wurden in ganz analoger Weise, aber ohne Lichtfilter, erhalten, wenn als Lichtquelle der Zinkfunken benutzt wurde.[35]) Wegen der großen Dispersion des Quarzes in diesem Gebiete war die Ausscheidung dieser Linien sehr einfach auszuführen.

In diesem Zusammenhange möge bemerkt werden, daß, wie gelegentlich einer anderen Untersuchung nach Abschluß dieser Arbeit gefunden wurde, Chlorgas ein ausgezeichnetes Filter für kurzwelliges Ultraviolett ist. Bei 1 cm Schichtdicke absorbiert Cl im Normalzustand bei 297 $\mu\mu$ 90 %, bei 314 $\mu\mu$ 99 % des auffallenden Lichtes, ist aber selbst in meterdicker Schicht für Licht unterhalb 240 $\mu\mu$ völlig durchlässig. Das noch hindurchgehende sichtbare Licht (bis blaugrün) läßt sich leicht durch ein Quarzprisma entfernen; da in diesem Falle ein Spalt überflüssig sein dürfte, so wird sich voraussichtlich eine sehr hohe Lichtstärke erzielen lassen.

Absorptionsspektrum von Brom in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bekanntlich löst sich das Jod in verschiedenen Lösungsmitteln bald mit brauner Farbe, z. B. in Äthylazetat, bald mit violetter, z. B. in Tetrachlorkohlenstoff. Dabei existieren noch Farbübergänge, z. B. sieht Jod in Benzol und Toluol weinrot aus. Waentig[36]), Hildebrand[37]), Landau[38]), Hantzsch und Vagt[39]) haben bewiesen, daß in den braunen Jodlösungen Verbindungen von Jod mit dem Lösungsmittel vorhanden sind, während in dem violetten das Jod größtenteils unverbunden ist.

Auch Brom bildet in einzelnen Fällen Verbindungen mit dem Lösungsmittel, z. B. mit wässeriger Bromkalilösung[40]), mit Äthylazetat und Äthylalkohol[41]), Äthyläther[42]) und einigen anderen organischen Verbindungen[43]). In bezug auf Farberscheinungen bei solchen Lösungen wurde beobachtet, daß bei Zusatz von Bromkalium zu Bromwasser dessen Farbe heller wurde.[40])

Über das ultraviolette Absorptionsspektrum des Broms in verschiedenen Lösungsmitteln finden sich einige Angaben in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, S. 320. Danach läßt flüssiges Brom 365—340 $\mu\mu$, dichter Bromdampf 335—250 $\mu\mu$ außer Rot und Gelb durch, in alkoholischer Lösung ist ein Streif bei 290, 257—214 werden durchgelassen. In Schwefelkohlenstoff liegt ein Streif bei 320. Die alkoholische Lösung soll braun, die in Schwefelkohlenstoff violett aussehen. Im Sichtbaren haben Bruner und

Czarnecki[10]) die Absorption von Brom in Tetrachlorkohlenstoff spektralphotometrisch gemessen, wobei sie das Beersche Gesetz gültig fanden. Dann liegt noch eine Untersuchung von Plotnikow[44]) vor. Er findet für Brom in Benzol eine Kurve einer nach dem Ultraviolett zunehmenden Absorption mit einer Vertiefung bei 500—480 $\mu\mu$ und einer Erhöhung bei 395—375 $\mu\mu$, im weiteren Ultraviolett kontinuierliche Absorption. Er gibt dann noch spektralphotometrische Messungen über die Absorption von Brom in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser bei den Wellenlängen 579, 546, 436, 405 $\mu\mu$. Die Absorption ist in CCl_4 im Gelb und Grün größer, im Blau und Violett kleiner als in C_6H_6.

Aus der Betrachtung der Versuche von Bruner und Vorbrodt[45]) und Bruner und Czarnecki ergibt sich, daß Eisessig, Nitrobenzol, Benzonitril die Seitenkettenausbeute stark herabsetzen, während in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform die Seitenkettenausbeute ziemlich hoch, in Toluol und Benzol etwas niedriger ist (siehe S. 105).

In Eisessig, Nitrobenzol, Benzonitril löst sich Jod mit brauner Farbe, in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform mit rein violetter, in Benzol und Toluol mit rotvioletter Farbe. Danach wäre das Jod mit den ersten drei Stoffen stark assoziiert, mit Toluol und Benzol weniger, mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform sehr wenig. Es fragt sich nun, ob nicht bei Bromlösungen ähnliche, auf verschiedener Solvatisierung beruhende Verhältnisse vorliegen. Orientierende Versuche bewiesen, daß eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff viel stärker und rötlicher gefärbt ist als eine gleich konzentrierte in Äthylazetat oder Äthylalkohol. In den beiden letzten Stoffen ist nach S. 190 das Br mit dem Lösungsmittel verbunden.

Daraus ergibt sich, daß Verbindung mit dem Lösungsmittel die Farbe schwächt, analog dem Befund von Joeseph und Jinendradasa.[40])

Bei Brom in Eisessig, Nitrobenzol, Benzonitril liegen, entsprechend dem Verhalten des Jods, unzweifelhaft Verbindungen mit dem Lösungsmittel vor, die hier nur noch nicht, wie bei Brom in Äther, Äthylazetat und Alkohol, isoliert worden sind.

Es liegt der Schluß nahe, daß die Verminderung der Seitenketteausbeute mit der Assoziation des Broms mit dem Lösungsmittel zusammenhängt.

Weiterhin wurden die Absorptionsspektra einiger Bromlösungen aufgenommen. Leider konnten hierzu nur wenige Lösungsmittel

benutzt werden, weil sie zugleich bromfest und ultraviolettdurchlässig sein mußten. Geeignet waren Tetrachlorkohlenstoff, Äthylazetat, Benzol.

Die Aufnahme der Absorptionsspektra von Brom in Toluol und in Hexan war wegen der Lichtempfindlichkeit dieser Lösungen nur in beschränktem Maße möglich.

Die Aufnahmen wurden mit einem großen Hilgerschen Spektrographen auf orthochromatisch-lichthoffreien Hauffplatten gemacht. Entwickelt wurde mit Glycin-Pottasche oder Brenzkatechin-Ätznatron. Als Lichtquelle diente bei der Tetrachlorkohlenstoff- und Äthylazetatlösung die Quarzquecksilberlampe. Die anderen Aufnahmen wurden mit Eisen-Nickelfunkenlicht unter Zwischenschaltung eines Quarzkondensors gemacht.

Um einen Anhalt für den zahlenmäßigen Wert der Absorption zu haben, wurden die Aufnahmen nach dem Verfahren von Bielecki und Henri[46]) gemacht. Dazu wurde abwechselnd das Spektrum des Lösungsmittels mit konstanter Expositionszeit und das der Lösung in verschiedener Schichtdicke mit wachsender Expositionsdauer auf dieselbe Platte photographiert. Dann wurde für jede einzelne Expositionszeit die Gegend des Spektrums aufgesucht, welche im Spektrum der Lösung dieselbe Schwärzung hatte, wie in den beiden benachbarten Spektren des reinen Lösungsmittels. Für die Berechnung der sich aus der Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-k.c.d}$$

(c Konzentration, d Schichtdicke, I_0 einfallendes, I austretendes Licht) ergebenden Absorptionskonstanten gilt:

$$k = \frac{p}{dc} \log \frac{t'}{t}$$

(t Expositionszeit des Lösungsmittelspektrums, t' Belichtungszeit des Lösungsspektrums, bei welcher die betreffende Spektrallinie für Lösung und Lösungsmittel gleich geschwärzt ist). p ist die für jede Plattensorte charakteristische Schwarzschildsche Konstante, deren Wert für die Hauffplatten 0,84 betrug.

Es wurden Aufnahmen gemacht von einer 0,765 %igen und einer 0,240 %igen Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff, einer 0,544 %igen und einer 0,026 %igen Bromlösung in Äthylazetat, einer 0,0304 %igen Bromlösung in Benzol und einer 0,25 %igen Bromlösung in Toluol. Die Ergebnisse folgen in nachstehenden Tabellen.

Br in CCl_4, $t = 2''$, $d = 0{,}5$ cm.

λ	c	t'	k
579	0,765	3,5	0,53
546	"	8	1,32
492	0,240	23	7,43
436	"	67	10,7
407	"	60	10,3
392	"	41	9,18
372	"	8	4,22
360	0,765	20	2,20
334	"	2,5	0,21
313	"	2,5	0,21
303	"	2	0,00
293	"	4	0,66
284	"	6	1,05
275	"	7	1,21
265	"	9	1,44
257	"	34	2,70
254	"	67	3,35

0,25 % Br in C_7H_8, $t = \frac{1}{2}''$, $d = 0{,}5$ cm.

λ	t'	k
527	1	2,01
527	2	4,1
492	4	6,1
487	8	8,2
465	16	10,0
436	32	12,1
427	64	14,1
415	128	16,2

Br in Äthylazetat; $t = 2''$, $d = 0{,}5$ cm.

λ	c	t'	k
579	0,544	2	0,0
546	"	2	0,0
492	"	29	3,6
436	0,026	4	9,8
407	"	4	9,8
392	"	5	12,8
372	"	5,5	14,2
334	"	6	15,4
313	"	18	30,8
303	"	52	45,8
297	"	78	52

0,0304 % Br in C_6H_6, $t = 10''$.

λ	d	t'	k
530	3,5	15	1,39
498	"	30	3,77
485	"	60	6,13
470	"	120	8,5
450	1,8	30	7,32
430?	"	60	11,9
358	"	120	16,6

λ	d	t'	k
447	0,6	15	8,1
351	"	30	22
346	"	60	35,8
343	"	120	49,5
348?	0,15	15	32,6
333	"	30	88,5
328	"	60	128
323	"	120	200

Bei der Aufnahme von Brom in Toluol wurde die Küvette mit einer Blende bedeckt, die nur so viel Licht durchließ, daß der 2 mm lange Spalt des Spektralapparates eben vollständig beleuchtet wurde. Der Verschluß stand vor der Küvette, die während den längeren Expositionen mehrfach umgeschüttelt wurde, um durch die Belichtung entstandene Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Wenn auch die so erhaltenen *k*-Werte wegen der doch in geringem Maße eintretenden Lichtreaktion nicht sehr genau sind, so genügen sie doch vollständig, um den Verlauf der Absorptionskurve qualitativ festzulegen. Die Weiterverfolgung dieser Kurve ins Ultraviolett war leider wegen der großen Lichtempfindlichkeit der dazu nötigen stark verdünnten Lösungen unmöglich.

Außerdem wurden zur Vervollständigung der Absorptionskurven die Durchlässigkeiten von 0,526%igen Bromlösungen in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Äthylazetat und Äthylalkohol bei 0,5 cm Schichtdicke mit dem Nernst-Königschen Spektralphotometer gemessen. Die nach der Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcd}$$

berechneten Absorptionskonstanten sind in folgender Tabelle enthalten.

λ	CCl_4	C_7H_8	Äthylazetat	C_2H_5OH
579	0,168	0,095	0,0	0,0
546	0,665	0,665	0,303	0,724
525	1,778	1,368	0,852	0,991
492	2,596	2,438	1,482	1,311

Der Farbunterschied der verschiedenen Bromlösungen kommt deutlich zum Ausdruck.

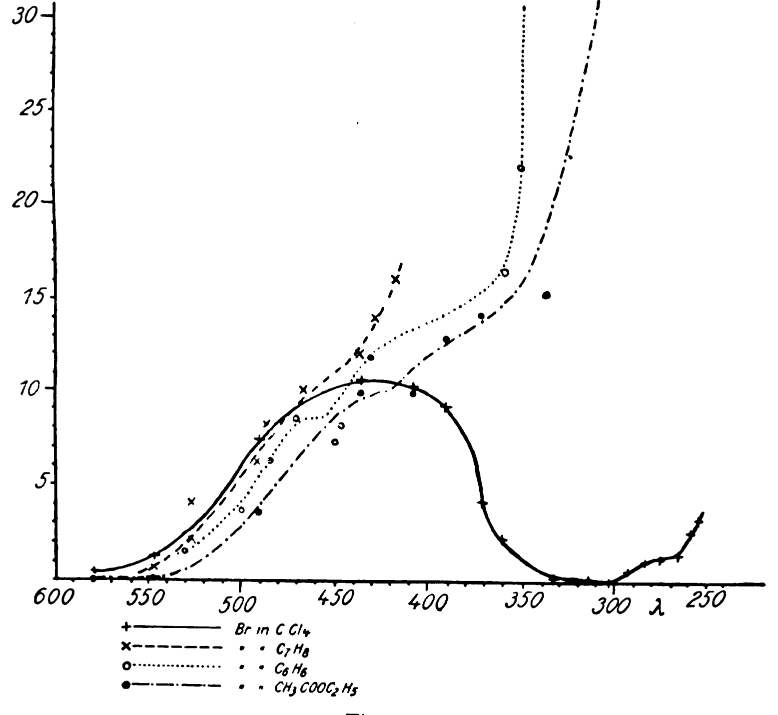
Fig. 5 gibt eine Darstellung der Absorptionskurven.

Die mitunter ziemlich groß erscheinenden Abweichungen der photographischen von den spektralphotometrischen Messungen (z. B. bei 492 $\mu\mu$ in CCl_4) sind wahrscheinlich durch die große und unveränderliche Spaltbreite des Spektralphotometers und die Un-



sicherheit der photographischen Messung in diesem Gebiete verursacht. Tatsächlich sind übrigens die Abweichungen dieser Werte von der Absorptionskurve, die gerade in diesem Gebiete ziemlich steil abfällt, nicht sehr erheblich.

Man sieht aus der Fig. 5, daß tatsächlich ähnliche Farbunterschiede wie bei den Jodlösungen auftreten. Brom in Tetrachlorkohlenstoff gibt ein Maximum der Absorption im Blau, wird



Figur 5.

im Ultraviolett durchlässig und zeigt dann wieder starke Absorption. Die Ähnlichkeit dieser Kurve mit der des Bromdampfes spricht dafür, daß Brom in Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig solvatisiert ist.

Ganz abweichend davon, aber unter sich ziemlich ähnlich, sind die Kurven für Brom in Benzol, Toluol und Äthylazetat. Brom in Äthylazetat zeigt geringere Absorption im Sichtbaren — daher der Farbunterschied gegen Brom in Chlorkohlenstoff —, aber sehr starke kontinuierliche Absorption im Ultraviolett. Danach hat das solvatisierte Brom eine starke Ultraviolettabsorption.

Die Kurven für die Benzol- und Toluollösung liegen im Sichtbaren zwischen den Kurven der Chlorkohlenstoff- und Äthylazetatlösungen und bleiben im Ultraviolett auch oberhalb der letzteren. Bei der Benzolkurve findet sich eine Andeutung einer Absorptionszunahme im Blaugrün, aber keine Abnahme im ersten Ultraviolett, wie Plotnikow angibt. Der Verlauf dieser Kurven scheint tatsächlich dafür zu sprechen, daß das Brom in diesen Lösungsmitteln solvatisiert ist, und zwar entsprechend dem Verhalten der Jodlösungen weniger in Benzol- und Toluol- als in Äthylazetatlösungen. Man kann sich diese Kurven durch drei verschiedene Absorptionen entstanden denken: 1. aus der Absorption des Lösungsmittels, die allerdings erst unterhalb 300 $\mu\mu$ beginnt; dasselbe gilt für die Reaktionsprodukte der Photobromierung des Toluols, wie durch Photographieren einer im Licht entfärbten Lösung festgestellt wurde; 2. aus der des Solvatbroms, das hauptsächlich die Ultraviolettabsorption bedingt, die je nach der Natur des Solvates früher oder später beginnt; und 3. aus der des freien Broms, die vornehmlich die Absorption im Sichtbaren verursacht.

Der unerwartete Ausfall der später zu beschreibenden Versuche über die Empfindlichkeit der Photobromierung des Toluols in verschiedenen Spektralbezirken machte es nötig, die Photobromierung eines Stoffes zu untersuchen, mit dem das Brom möglichst wenig assoziiert war. Nun löst Hexan Jod mit rein violetter Farbe, daher war für Brom in Hexan geringe Solvation zu erwarten. Wegen der hohen Lichtempfindlichkeit dieser Lösung konnte ihre Absorptionskurve nur annähernd bestimmt werden. Soviel ließ sich aber erkennen, daß diese Kurve der von Brom in Chlorkohlenstoff und damit der des Bromdampfes ganz entsprechend verläuft. Sie hat ein Maximum bei etwa 400—450 $\mu\mu$, ein Minimum in der Gegend von 313 $\mu\mu$ und steigt dann wieder an. Dies zweite Band setzt sich sicher noch weit fort; jedenfalls ist bei 230 $\mu\mu$ noch starke Absorption zu finden. Die Lichtreaktionsprodukte absorbieren unterhalb 240 $\mu\mu$ kontinuierlich.

(Fortsetzung folgt in Heft 7.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 7.

Über die Photobromierung des Toluols.

Von

K. Andrich und M. Le Blanc.

(Schluß.)

Ausführung der Bromierungsversuche.

Durch den Apparat wurde zuerst mindestens 3 Stunden lang Gas geleitet (Eintritt bei *M* und *B*, *F* geschlossen, Austritt durch *D*). Dann wurde der Gasstrom durch den Destillierapparat geleitet; wenn frisches Toluol eingefüllt war, wurde dies erst im Gasstrom ausgekocht. Darauf wurde eine bestimmte Menge Toluol im Gasstrom in eins der in Kubikzentimeter geteilten Auffanggläschen überdestilliert, wobei ein kleiner Vorlauf für sich aufgefangen wurde. Nun wurden am Apparat alle Hähne geschlossen, die Schlauchverbindung an *M* und der Schliff bei *J* gelöst, das Quarzgefäß abgenommen, sofort das Toluol hineingegossen und eine Kugel mit Brom hineingebracht. Dann wurde das Gefäß sofort wieder mit dem Schliff *S* verbunden, wobei die auf dem Toluol schwimmende Bromkugel unter den Rührer gebracht wurde. Dann wurde der Apparat wieder bei *J* angeschlossen, die Schlauchverbindung bei *M* wieder hergestellt, der Apparat zur Bromwasserstoffabsorption angesetzt und nun noch einige Zeit, meist $^1/_4$ Stunde lang, Gas durch das Toluol geleitet, um es damit möglichst zu sättigen. Diese Operationen wurden im verdunkelten Zimmer bei schwachem gelben Licht ausgeführt, damit im Fall, daß die Bromkugel vorzeitig zerbrach, die Reaktion nicht sofort einsetzte. Inzwischen wurde die zur Belichtung dienende Lampe entzündet und einreguliert. Nach $^1/_4$ Stunde wurde Hahn 1 entweder ganz geschlossen oder bei späteren Versuchen, wobei auch während der Reaktion durch das Gemisch ein schwacher Gasstrom geleitet wurde, nur ein wenig geöffnet. Nun wurden die Zugfäden und die Feder des Rührers angehängt, durch einen vorsichtigen Druck auf das obere Ende des Rührers die Bromkugel zerbrochen und der Rührer mit etwa 6 Schwingungen pro Sekunde in Gang gesetzt. Nach einigen Minuten wurde der

Verschluß der Lampe geöffnet. Zum Ablesen des Volt- und Amperemeters diente eine kleine rote Lampe. Nach der Reaktion wurde Hahn 1 geschlossen, dann noch eine bestimmte Zeit weiter belichtet, darauf Lampe und Rührer abgestellt, alle Hähne geschlossen, der Schlauch bei *M* durch eine Schlauchkappe ersetzt und nun Natriumazetatlösung eingesaugt und verfahren, wie auf S. 164 und 183 beschrieben. Nach dem Auswaschen wurde der Apparat getrocknet, indem bei *D*, *F*, *f* gleichzeitig Luft abgesaugt wurde, während er über einer erwärmten Eisenplatte stand. Das Quarzgefäß wurde, um Spuren des Schmiermittels[47]) zu entfernen, zweimal mit Toluol, zweimal mit Alkohol und mit Wasser gespült und im Trockenschrank getrocknet.

Vorversuche.

Zu den ersten Versuchen diente als Lichtquelle die selbst regulierende Eisenbogenlampe. Das Licht wurde durch einen Quarzkondensor auf das Quarzfenster des Thermostaten geworfen. Die Temperatur betrug 15°. Die ersten Versuche wurden in Luftatmosphäre ausgeführt, in der Annahme, daß der Sauerstoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark beeinflußt, auf die Ausbeute nicht so sehr einwirken würde. Außerdem sollte nach Bruner und Czarnecki und v. d. Laan die Benzylbromidausbeute quantitativ sein. Es wurde aber fast immer sowohl zu wenig HBr als auch zu wenig Benzylbromid erhalten. Außerdem schwankten die Werte um große Beträge, z. B.:

HBr	Bz
98,8 %	92,6 %
98,8 %	91,8 %
99,1 %	94,5 %
95,9 %	102,0 %
96,5 %	100,7 %

Von nun ab wurde das Toluol vor jedem Versuche destilliert. Aber auch dadurch wurden keine konstanten Werte erhalten. Die Bromkonzentration betrug von jetzt ab immer, wenn nichts Besonderes gesagt ist, 1 g Brom auf 50 ccm Toluol. So wurde erhalten:

Nr.	Br	To	HBr	Bz
1.	0,2464	12	99,5 %	90,9 %
2.	0,2442	12	97,2 %	93,5 %
3.	0,3698	18	98,2 %	90,5 %

Es kam nun ein neues, mit größter Sorgfalt hergestelltes Brompräparat zur Verwendung. Das früher benutzte war über $CaBr_2$ getrocknet worden, das vorher nicht mit Br aufgekocht worden war, und konnte infolgedessen Spuren von J, schätzungsweise 0,001 %, enthalten. Mit dem neuen Brom wurde erhalten:

Nr.	Br	To	HBr	Bz
4.	0,2169	15	96,7 %	103,2 %
5.	0,3361	17	96,7 %	100,9 %
6.	0,2881	14	96,7 %	98,3 %
7.	0,2715	13,5	98,6 %	94,7 %

Recht auffällig ist die stetige Abnahme des Bz-Wertes mit der Zeit. Das Brom war unmittelbar nach der Destillation abgefüllt worden, und zwar das Brom zu Versuch 5 eher als das zu Versuch 4; daher konnte der Abfall der Ausbeute nicht von aufgenommener Feuchtigkeit herrühren. Versuch 4 war einen Tag, Versuch 5 zwei Tage nach der Destillation angestellt worden, 6 und 7 einen Monat später. Versuch 4 zeigt, daß 3,3 % HBr noch irgendwie zur Substitution verbraucht worden sind. Da eine Addition nicht in Frage kam, weil die Summe von Bz und HBr ganz genau dem verbrauchten Br entsprach, konnte es möglich sein, daß HBr photochemisch oxydiert würde, etwa

$$2\,HBr + O = H_2O + Br_2\;,$$

und daß das so gebildete Br wieder substituierend wirkte.

Um diese Vermutung zu prüfen, leiteten wir in den mit 20 ccm Toluol beschickten Apparat ein Gemisch von Bromwasserstoffgas (Darstellung siehe später) und Luft und belichteten $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Kondensor bei 15—18 Amp., 40 Volt. Die Flüssigkeit im Apparat wurde nach einiger Zeit gelb, Tröpfchen von intensiv grüner Fluoreszenz schieden sich ab. Das Produkt wurde gründlich gewaschen. Es zeigte deutlich den stechenden Geruch des Benzylbromids, daneben noch einen Geruch nach Kresol. Es wurde mit KOH, dann mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt; dabei fiel ein Harz aus, das sich in Wasser, Alkohol und Äther auch beim Erwärmen nicht löste. Beim Versetzen der Toluollösung mit $AgNO_3$ fiel sofort AgBr aus. In der Seitenkette waren substituiert 0,03 g Br. Das Toluol hinterließ nach dem Verdampfen einige winzige Kriställchen. Das Waschwasser war gelb und wurde mit KOH rot; der alkalische Auszug der Toluollösung gab nach dem Ansäuern mit Bromwasser einen Niederschlag.

Hierdurch ist die oben vermutete Reaktion nachgewiesen.

Die Schwankungen des Bz-Wertes konnten durch den Sauerstoffgehalt der Lösung bedingt sein, ähnlich wie bei den kinetischen Versuchen Bruners. Deshalb wurde bei einigen Versuchen als Atmosphäre Stickstoff benutzt, und zwar, um eine Abstufung im Sauerstoffgehalt zu haben, Bombenstickstoff, der 0,4% Sauerstoff enthielt. Das Toluol wurde eine Stunde im Stickstoffstrom ausgekocht und zu jedem Versuch darin destilliert. So wurde erhalten:

Nr.	Br	To	HBr	Bz
8.	0,2023	10	99,2%	80,8%
9.	0,2155	10	102,7%	94,5%
10.	0,3303	16,5	97,0%	99,4%
11.	0,3141	15,5	99,6%	80,1%
12.	0,3759	18,5	99,7%	99,1%

Belichtet wurde mit Kondensor bei 12 Amp. und durchschnittlich 39 Volt. Die Reaktion dauerte bei Versuch 9 1—2″, sonst etwas länger, höchstens 10″. Man sieht, daß die Schwankungen noch größer werden.

Danach glaubte man eine günstigere Wirkung auf die Konstanz der Ausbeute von einem größeren Sauerstoffgehalt der Lösung erwarten zu können. Daher wurden Versuche bei Gegenwart von Sauerstoff angestellt. Das Gas wurde einer Bombe entnommen und enthielt nach Absorption von etwas CO_2 4,0% N. Das Toluol wurde mit Sauerstoff gesättigt. Da zu vermuten war, daß die Lichtstärke infolge der Schwankungen des durch die Linse erzeugten Lichtfleckes nicht konstant war, so wurde der Kondensor jetzt weggelassen, weil auch die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug und die Lampe fest im Abstand von 73 cm vom Apparat aufgestellt war. Unter diesen Umständen wurden weit über 100% liegende, nicht konstante Bz-Werte erhalten. Hierbei war das Benzylbromid mit inbegriffen, welches durch Oxydation von HBr und Einwirkung des freigemachten Br auf Toluol entstanden war. Um auf die wahre, vom abgewogenen Br herstammende Benzylbromidausbeute zu kommen, mußte man von der Gesamtausbeute diesen Betrag abziehen. Dieser Wert, der bei den einzelnen Versuchen aus unbekannten Ursachen schwankte, war durch den Betrag, der bei der HBr-Ausbeute an 100% fehlte, gegeben. Zog man von der direkt gefundenen Bz-Ausbeute diesen Betrag K (auf Grund gleich zu besprechender Versuche um 5% verkleinert) ab, so wurden für das allein nach der Reaktion

$$C_7H_8 + Br_2 = C_6H_5CH_2Br + HBr$$

entstandene Benzylbromid, mit Bz_k bezeichnet, ganz konstante Werte erhalten.

Nr.	Br	To	HBr	Bz	K	Bz_k
13.	0,1657	8	75,5%	120,6%	− 23,3	97,3%
14.	0,1488	7	83,5%	113,9%	− 15,7	98,2%
15.	0,1615	8	90,7%	106,8%	− 8,8	98,0%
16.	0,2147	10,5	90,8%	106,3%	− 8,7	97,6%
17.	0,1558	8	89,4%	108,2%	− 10,1	98,1%

Da die Nebenreaktion (die Oxydation des HBr) hier sehr erhebliche Beträge annahm, war es nötig, zu untersuchen, ob das hierbei entstehende Br quantitativ in die Seitenkette ging, weil man von vornherein nicht wissen konnte, ob dieses wahrscheinlich in atomistischem Zustand abgeschiedene Br sich ebenso verhielt wie das von vornherein zugesetzte molekulare. Dazu wurde der auf S. 200 beschriebene Versuch, aber unter genauer Bestimmung des Verhältnisses von Benzylbromid zu Bromtoluol wiederholt. Toluol wurde unter Durchleiten von Bromwasserstoffgas und Sauerstoff belichtet. Zwischen der Abzweigung *g* (Fig. 2) und dem Bromierungsapparat wurde ein Entwicklungsapparat für HBr eingeschaltet, bestehend aus einem Fraktionierkolben, an dessen Abzugsrohr eine leere Waschflasche angesetzt war. Der Sauerstoff wurde hinter der Abzweigung *g* durch ein Rohr bis auf den Boden des Fraktionierkolbens geleitet, das Ausgangsrohr der Waschflasche war mit *f* verbunden. In dem Kolben wurde HBr aus Bromkalium und Phosphorsäure[48]) entwickelt. Die Gasströme wurden so eingestellt, daß nach Schätzung gleiche Volumina HBr und O_2 in den Apparat, der mit 20 ccm Toluol beschickt war, eintraten. Der austretende HBr wurde über Wasser aufgefangen. Durch *M* wurde zum Schutz des Gummischlauches *N* am Rührer Sauerstoff eingeleitet. Belichtet wurde $1^1/_2$ Stunden mit 20 Amp. und 42 Volt bei eingesetztem Kondensor. Das Toluol wurde bald gelb und trübe, schließlich schied sich am Boden des Quarzgefäßes ein geringer roter Niederschlag aus. Beim Waschen mit Wasser wurde das Toluol farblos, beim Ausschütteln mit KOH fiel Harz aus, das abfiltriert wurde. Der wässerige und alkalische Auszug rochen nach dem Ansäuern nach Kresol und gaben mit Bromwasser einen Niederschlag.

Zur Bestimmung des Bz wurden 19,24 ccm 0,1024-n. Ag verbraucht. Dies entspricht 0,1575 g Br. Die schwach nach Benz-

aldehyd riechende Mutterlauge wurde auf Additionsverbindungen geprüft; dabei wurden 0,15 ccm Ag, entsprechend 0,0012 g Br, verbraucht. Die Titration des Bromtoluols erforderte 0,82 ccm Ag, entsprechend 0,0067 g Br. Durch Oxydation wurden demnach insgesamt 0,1654 g Br erhalten; davon waren 95,2% in der Seitenkette substituiert worden.

Bei einer Wiederholung des Versuches erhielten wir 0,0513 g Br in der Seitenkette und 0,0025 g addiertes und kernsubstituiertes Br zusammen. In der Seitenkette waren also 95,4% substituiert worden.

Von dem durch Oxydation erhaltenen Br gingen demnach rund 95% in die Seitenkette, und es war der Fehlbetrag des HBr an 100% um 5% zu verkleinern, wie dies oben schon getan wurde.

Es wurde nun versucht, ob sich bei geringerer Lichtstärke vielleicht auch in Luft konstante Ausbeuten erhalten lassen würden. Die Versuchsbedingungen waren sonst die gleichen wie bisher. Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle zu erkennen. Z bedeutet die Zeit, während der belichtet wurde, z die Zeit bis zur völligen Entfärbung des Reaktionsgemisches.

Nr.	Br	To	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
18.	0,3192	16	11	5	95,8%	96,5%	− 4,0	92,5%
19.	0,3006	15	10	3	97,5%	97,3%	− 2,4	94,9%
20.	0,3094	15,5	10,5	2,5—3	94,6%	102,8%	− 5,1	97,7%
21.	0,2203	11	10	2,3	97,3%	98,0%	− 2,6	95,4%

Man sieht, daß die Ausbeuten immer noch schwanken, und daß Konstanz der Ausbeuten nur bei Anwesenheit von nahezu reinem Sauerstoff zu erreichen ist. Vielleicht wäre dies auch durch Zusatz von Jod, wie bei den kinetischen Versuchen von Bruner und Czarnecki, möglich gewesen. Weil wir aber dadurch einen Stoff in das Reaktionsgemisch gebracht hätten, der durch seine starke Lichtabsorption möglicherweise Störung verursacht hätte, so zogen wir es vor, weiterhin mit reinem Sauerstoff zu arbeiten.

Um den Einfluß der Lichtstärke auf die Ausbeute festzustellen, wurden einige Versuche mit der doppelten und halben Lichtstärke wie bisher (durch Veränderung des Lampenabstandes) bei sonst gleichen Bedingungen gemacht. In folgender Tabelle bedeutet I die Lichtstärke.

Einen wesentlichen Einfluß hat danach die Lichtstärke auf die Ausbeute nicht. Bei weiteren Versuchen über den Einfluß von

Temperatur und Konzentration traten Schwankungen der Ausbeuten an Benzylbromid auf. Schließlich wurde unter denselben Bedingungen wie bei den Versuchen 13—17 ein Versuch wiederholt.

Nr.	Br	To	*I*	*Z*	*z*	HBr	Bz	*K*	Bz_k
22.	0,3157	16	½	20′	16,5′	90,3%	107,0%	− 9,2	97,8%
23.	0,1995	10	½	20′	14,5′	84,3%	113,2%	− 14,9	98,3%
24.	0,2144	10,5	2	15′	10′	91,1%	106,9%	− 8,5	98,4%
25.	0,1719	8,5	2	15′	10′	86,1%	110,4%	− 13,2	97,2%

Br = 0,1558 g, To = 8 ccm. Erhalten wurde 86,0% HBr und 110,1% Bz. Die Korrektion war −13,3; daraus folgt Bz_k = 96,8%. *Z* war 20, *z* 13,5—14′. Man sieht, daß sich irgend etwas an den Versuchsbedingungen geändert hat, denn die Ausbeute hat ein wenig abgenommen. Die einzige Möglichkeit einer Änderung der Arbeitsbedingungen war die, daß das schon 4 Monate alte Brom Verunreinigungen, entweder Feuchtigkeit oder irgend etwas aus der Glaswand der Flasche aufgenommen haben konnte. Das Brom wurde deshalb von jetzt ab vor jeder Versuchsreihe destilliert. Der Apparat dazu bestand aus einem oben mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossenen kleinen Fraktionierkolben. An das Ansatzrohr war ein Liebigscher Kühler geschmolzen. Das untere, nach unten gebogene Ende des Kühlrohres konnte durch eine aufgeschliffene Kappe verschlossen werden. Auf diesen Schliff paßte die Flasche, in die das Brom hineindestilliert wurde, nicht ganz luftdicht. In den Destillierkolben wurde das Brom mit etwas reinem geschmolzenen $CaBr_2$ gefüllt und bei jeder Destillation ein kleiner Vorlauf für sich aufgefangen. Von dem destillierten Brom wurden höchstens 10 Kugeln gefüllt, die in 1—1½ Woche verbraucht waren. Während des Nichtgebrauches wurde der Destillierapparat sorgfältig verschlossen.

Mit diesem Brom wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Nr.	Br	To	*Z*	*z*	HBr	Bz	*K*	Bz_k
26.	0,2526	12,5	20′	15′	89,2%	109,3%	− 10,3	99,0%
27.	0,1833	9	23′	19—20′	89,5%	108,9%	− 10,0	98,9%
28.	0,3114	15,5	12′	10′	89,2%	105,9%	− 10,3	95,6%
29.	0,2864	14,5	15′	14,5′	89,1%	109,3%	− 10,4	98,9%

Während die Ausbeuten von den Versuchen 26, 27 und 29 vorzüglich übereinstimmen, fällt Versuch 28 heraus. Dieser Versuch hat in seinem Verlaufe (geringere Ausbeute, höhere Reaktions-

geschwindigkeit) Ähnlichkeit mit den früher in Luft angestellten Versuchen. Danach ist es wahrscheinlich, daß es hier an Sauerstoff gefehlt hat. Da aber das Toluol vorher mit Sauerstoff gesättigt war, muß dieser während der Reaktion verbraucht worden und nicht, wie bei den vorigen Versuchen, durch Diffusion von der Oberfläche aus nachgeliefert sein, wahrscheinlich wegen des ziemlich großen Volums der Lösung bei diesem Versuche.

Die Reaktion verläuft bei Sauerstoffmangel anders wie bei Sauerstoffüberschuß. Die gleichzeitig erfolgende Oxydation des HBr verbraucht Sauerstoff in ziemlicher Menge; der sich aufdrängende Gedanke, daß diese Vorgänge miteinander verknüpft seien, wird durch die Betrachtung bestärkt, daß, trotzdem die Gesamtbelichtungsdauer bei den einzelnen Versuchen um 0,5—5′ länger währte als die Reaktionszeit, der HBr-Wert auffällig konstant blieb. Man muß daraus schließen, daß eine Oxydation des HBr in der Hauptsache nur während der Bromierung stattfindet.

Belichtet man erheblich länger, so färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Diese Farbe verschwindet beim Auswaschen wieder.

Um den Sauerstoffmangel aufzuheben, wurde von nun ab auch durch das untere Einleitungsrohr während der Reaktion ein langsamer Gasstrom geleitet, der abgestellt wurde, wenn das Brom verschwunden war. So wurde Versuch 29 erhalten, der trotz des wieder ziemlich großen Volums der Lösung tadellos mit den früheren Versuchen übereinstimmt. Hierbei ist der Bz_k-Wert höher als bei den Versuchen 13—17. Danach ist es sichergestellt, daß sich das Brom beim Stehen irgendwie verändert; wodurch, konnte nicht ermittelt werden. Bei Versuchen in Luft machte sich diese Veränderung schon nach zwei Tagen durch Herabsetzung der Ausbeute bemerkbar (vgl. Versuche 4 und 5), bei den Versuchen in Sauerstoff dauerte es viel länger.

Einfluß von Konzentration und Temperatur.

Zur Ermittlung des Einflusses der Bromkonzentration wurden je zwei Versuche mit 4%igen und 1%igen Bromlösungen angestellt. Bisher enthielt die Lösung immer 2% Brom.

Nr.	Br	To	Konz.	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
30.	0,3558	9	4%	9′	7′	91,7%	106,5%	− 7,9	98,6%
31.	0,2811	7	4%	10′	8′	90,6%	107,4%	− 8,9	98,5%
32.	0,2662	27	1%	—	—	80,6%	108,4%	− 18,4	90,0%
33.	0,2348	23,5	1%	22′	20′	89,9%	107,7%	− 9,6	98,1%
34.	0,2185	22	1%	23′	21′	91,3%	106,7%	− 8,3	98,4%

Der Einfluß der ziemlich erheblichen Konzentrationsänderungen liegt, außer bei Versuch 32, der ganz herausfällt, innerhalb der Versuchsfehler. Daher ist die Volumbestimmung des Toluols durch Abmessen in einem Meßzylinder genau genug.

Ferner wurden, um den Einfluß der Temperatur zu ermitteln, Versuche bei 9,5—10° und 25° angestellt. Um bei den Versuchen bei tieferer Temperatur das Beschlagen des Quarzfensters des Thermostaten zu verhindern, wurde ein getrockneter Luftstrom dagegen geblasen. In folgender Tabelle bedeutet *t* die Temperatur.

Nr.	Br	To	*t*	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
35.	0,2014	10	9,5—10°	30′	ca. 27′	74,2%	121,4%	− 24,5	96,9%
36.	0,2066	10,5	9,5—10°	25′	ca. 22′	68,0%	127,4%	− 30,4	97,0%
37.	0,2592	13	25°	9′	7′	89,4%	103,1%	− 10,1	93,0%
38.	0,2665	13,5	25°	13′	11′	88,8%	97,7%	− 10,7	87,0%

Temperaturerniedrigung drückt die Benzylbromidausbeute etwas herab. Bei höherer Temperatur verläuft die Reaktion unregelmäßig, wahrscheinlich, weil infolge der großen Reaktionsgeschwindigkeit der zur Konstanz der Ausbeute nötige O_2 nicht schnell genug nachgeliefert werden kann. Die übliche Temperatur von 15° wurde weiterhin beibehalten.

Versuche mit Zusätzen.

Wasser. Das Toluol wurde mit Wasser gesättigt durch Destillation mit Wasser im Sauerstoffstrom, bei einigen Versuchen auch im Luftstrom. Das Destillat wurde durchgeschüttelt und das Toluol nach dem Absitzen herauspipettiert. Das Brom zu diesen Versuchen war dasselbe Präparat wie bei den Versuchen 13—17, also nicht vorher destilliert. Als Lichtquelle diente die mit 18,5 Amp. und 38 Volt brennende Eisenbogenlampe in 73 cm Abstand.

Nr.	Br	To	Gas	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
39.	0,1975	10	O_2	20′	13,5′	83,7%	112,9%	− 15,5	97,4%
40.	0,2420	12	„	20′	11—12′	78,4%	114,0%	− 20,5	93,5%
41.	0,3314	12	„	5′	3,25′	96,6%	85,4%	− 3,2	82,2%
42.	0,3448	17	„	10′	7′	93,4%	101,2%	− 6,3	94,9%
43.	0,2586	13	Luft	10′	5,5′	96,3%	97,2%	− 3,5	93,7%
44.	0,2543	11,5	„	10′	3′	97,6%	97,3%	− 2,3	95,0%

Man sieht also, daß Feuchtigkeit bei Anwesenheit von Sauerstoff die Seitenkettenausbeute vermindert und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (man vgl. Versuche 13—17), analog dem Befund von Cohen und seinen Mitarbeitern.[6]) Bei Gegenwart von Luft ist dieser Einfluß weniger ausgeprägt (vgl. Versuche 18—21).



Sehr merkwürdige Ergebnisse erhielten wir, als wir das Toluol nicht nur mit Feuchtigkeit sättigten, sondern noch eine geringe Menge von Wasser im Überschuß hinzufügten. Die beiden folgenden Versuche waren in Sauerstoff angestellt. *W* bedeutet die Menge des überschüssigen Wassers in Kubikzentimeter, abgemessen mit einer kleinen Meßpipette.

Nr.	Br	To	*W*	*Z*	z	HBr	Bz	*K*	Bz_k
45.	0,3194	16	0,16	—	130′	87,1%	106,0%	- 12,3	93,7%
46.	0,1706	8,5	0,08	—	90′	87,0%	93,2%	- 12,4	80,8%

Addiertes Brom war fast nicht vorhanden; bei Versuch 45 1,74%, bei Versuch 46 2,5% unter der Annahme, daß Toluolhexabromid $C_7H_8Br_6$ entstanden war.

Es zeigte sich, daß durch den geringen Wasserüberschuß die Seitenkettenausbeute etwas, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt worden war. Um festzustellen, ob dieser Einfluß auch bei Gegenwart von Luft zur Geltung kam, wurden folgende Versuche angestellt.

Nr.	Br	To	*W*	*Z*	z	HBr	Bz	*K*	Bz_k
47.	0,2006	10	0,1	11′	3,5′	96,7%	85,3%	- 3,1	82,2%
48.	0,2660	13	0,13	10′	4′	96,1%	95,2%	- 3,7	91,5%
49.	0,4075	20	2,0	10′	6′	98,5%	98,1%	- 1,4	96,7%

Es ist sehr merkwürdig, daß bei Gegenwart von Luft überschüssiges Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit fast gar nicht beeinflußt.

Nach **Burgess** und **Chapman**[49]) setzen bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung aus Chlorknallgas geringe Spuren von Stickstoffverbindungen im Sperrwasser die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich herab. Es wurden einige analoge Versuche über die Photobromierung von Toluol bei Gegenwart von überschüssigem Wasser, das aber noch 0,1% Ammoniumsulfat enthielt, bei Anwesenheit von Luft angestellt. In folgender Tabelle bedeutet W_n die Menge der Ammoniumsulfatlösung in Kubikzentimeter.

Nr.	Br	To	W_n	*Z*	z	HBr	Bz	*K*	Bz_k
50.	0,1898	9,5	1	20′	13—15′	99,6%	77,7%	—	77,7%
51.	0,4091	20	2	—	20′	98,7%	79,6%	- 1,3	78,3%

Additionsverbindungen wurden nicht gefunden. Es zeigte sich, daß auch hier geringe Mengen von Stickstoffverbindungen die

Reaktionsgeschwindigkeit, aber auch die Ausbeute, erheblich herabsetzten.

Äthylazetat. Wegen des spektralen Verhaltens von Br in Äthylazetat (s. S. 195) wurden einige Versuche mit Äthylazetatzusätzen gemacht. Im sichtbaren Spektrum war hier nach den Erfahrungen von Bruner und Czarnecki[50]) eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Es erschien aber möglich, daß die Geschwindigkeit in dem Gebiete von 300 $\mu\mu$, wo die Absorption von Br im Äthylazetat außerordentlich groß ist, zunehmen würde. Ferner war nach Bruner und Dłuska und Bruner und Vorbrodt[53]) eine Abnahme der Seitenkettenausbeute zu erwarten. Das Br zu diesen Versuchen war vorher destilliert worden. Als Gas diente, wenn nichts Besonderes angegeben ist, Sauerstoff. Als Lichtquelle gebrauchten wir die Eisenbogenlampe, bei Versuch 56 auch den Mg-Funken.

Versuch 52. 0,2542 g Br, 6,5 ccm Toluol, 6,5 ccm Äthylazetat. Nach einstündiger Belichtung ohne Kondensor hatte die Brommenge noch nicht merklich abgenommen; daher wurde eine Quarzlinse von 7 cm Brennweite eingesetzt und noch 3 Stunden weiter bestrahlt. Auch jetzt war die Mischung noch nicht heller geworden. Die Titration des noch vorhandenen Br ging durch einen Unfall verloren.

Bei den nächsten drei Versuchen wurden nur 2 Volumprozente Äthylazetat zugesetzt. Belichtet wurde ohne Kondensor. Die Korrektur K wurde genau so berechnet wie früher.

Nr.	Br	To	Äthylaz.	z	HBr	Bz	K	Bz_k
53.	0,3259	16,5	0,33	75′	67,1 %	128,4 %	− 31,3	97,1 %
54.	0,3851	19,5	0,39	ca. 85′	82,3 %	108,1 %	− 16,8	91,3 %
55.	0,2643	13,5	0,26	50′	69,5 %	116,2 %	− 29,0	87,2 %

Das Gemisch war bei allen Versuchen nach dem Verbrauche des Br gelb und trübe.

Die Versuche zeigen, wie zu erwarten war, eine Abnahme von Seitenkettenausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit schon bei geringen Zusätzen bei Äthylazetat. Die Sauerstoffaufnahme wird aber anscheinend wenig beeinflußt. Dies ist aus der erheblichen Größe von K zu erkennen.

Es wurde nun noch versucht, ob die Lichtempfindlichkeit in dem Gebiete der stärksten Absorption von Br in Äthylazetat größer ist. Hierbei konnte nur Mg-Funkenlicht verwendet werden. Das

Licht wurde durch den Quarzdoppelkondensor, ohne Vorschaltung von Prisma und Filter, auf den Apparat geworfen. Der Primärstrom am Induktor betrug 10 Amp.

Versuch 56. Es wurden gleiche Teile Toluol und Äthylazetat durch etwas Br schwach gefärbt und in Luftatmosphäre 2 Stunden belichtet. Hierbei trat keine merkliche Abnahme der Farbe ein. Nun wurden 2 ccm von dem Reaktionsgemisch herauspipettiert und das Br darin mit n/20 $Na_2S_2O_3$ titriert; es wurden hierzu 0,80 ccm gebraucht. Nach einer weiteren 3stündigen Bestrahlung mit Mg-Licht brauchten 2 ccm 0,77 ccm $Na_2S_2O_3$. Zum Vergleich ließen wir nun noch 2 Stunden lang das Licht des Eisenbogens (mit Doppelkondensor) einwirken. Dann wurden 0,48 ccm gebraucht. Danach nimmt die Lichtempfindlichkeit mit der Absorption nicht wesentlich zu.

Oxydierende Eigenschaften des entfärbten Gemisches.

Bei einem mit Eisenlicht angestellten Versuch war von früheren Experimenten her trotz sorgfältigen Ausspülens im oberen Teile des Apparates etwas KJ zurückgeblieben, das beim Einsaugen der Natriumazetatlösung mit heruntergespült wurde. Beim Umschütteln nach vollständigem Verbrauch des Broms wurde die Toluolschicht durch ausgeschiedenes J violett gefärbt. Es wurde daraufhin noch mehr KJ zugesetzt und das Jod titriert.

Versuch 57. 0,3382 g Br, 17 ccm Toluol. Zur Titration wurden 0,83 ccm 0,0491-n. $Na_2S_2O_3$ verbraucht, entsprechend 0,00033 g Sauerstoff. Mit Sauerstoff gesättigtes Toluol allein machte aus KJ kein J frei.

Eine derartige oxydierende Wirkung des photobromierten Gemisches haben schon Bruner und Czarnecki[51]) bei geringen Jodzusätzen, aber bei Gegenwart von Luft erhalten, während sie ohne J diese Erscheinung nicht beobachten konnten.

Auch bei den im Licht bei Gegenwart von Sauerstoff entfärbten Lösungen von Brom in Hexan waren oxydierende Eigenschaften zu beobachten. Z. B. wurden bei Versuch 107 (s. S. 216) 0,3 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ verbraucht.

Sauerstoffaufnahme und Bromwasserstoffoxydation.

Nach dem Vorbild von Bruner und Łahocinski[52]) wurden Versuche über die Menge des bei der Reaktion verbrauchten Sauerstoffes angestellt. Während aber Bruner und Łahocinski sich

damit begnügten, die Tatsache der Sauerstoffaufnahme festzustellen, bestimmten wir außerdem noch die Menge des oxydierten HBr.

Die Versuche wurden, wie bei den genannten Autoren, in der Bunteschen Gasbürette ausgeführt. In die mit O_2 gefüllte Bürette wurde im Sauerstoffstrom destilliertes Toluol eingeführt und durch Schütteln vollkommen mit dem Gas gesättigt. Dann wurde eine bestimmte Menge einer 9,09 %igen Lösung von Br in Benzol durch den Einfülltrichter hineingebracht und dieser mit etwas Toluol dreimal nachgespült. Diese Operation wurde bei ganz schwachem Licht ausgeführt. Nun wurde noch einige Male durchgeschüttelt, unter geringem Überdruck O_2 in die Bürette nachgefüllt und durch kurzes Öffnen des oberen Hahnes Atmosphärendruck hergestellt. Die Bürette wurde dann wagerecht gestellt und unter öfterem Schütteln durch Bestrahlen mit einer 16-kerzigen Glühlampe im mittleren Abstand von 60 cm das Br zur Reaktion gebracht, was $^1/_2$ bis 1 Stunde dauerte. Das photobromierte Gemisch war bei allen Versuchen gelb und trübe. Dann wurde das Niveaurohr mit der Bürette verbunden und mit Wasser gefüllt, durch das längere Zeit O_2 geleitet worden war. Nachdem weiterhin etwa 10 ccm Wasser unter Vermeidung von Lufteintritt in die Bürette gebracht waren, wurde zur Absorption des HBr einige Zeit durchgeschüttelt. Zur Ablesung des Gasvolums durfte man die Flüssigkeit in beiden Röhren nicht gleich hoch einstellen, sondern mußte die geringere Dichte der Toluolschicht in der Bürette in Rechnung ziehen. Wenn h ihre Höhe ist, bei einer Dichte von 0,85, so mußte die Flüssigkeit beim Gleichgewicht auf der Toluolseite um $h - 0{,}85\,h = 0{,}15\,h$ höher stehen. Dabei konnte die Dichteänderung, die das Toluol durch das gelöste Benzylbromid erfuhr, vernachlässigt werden, weil die hierdurch verursachten Fehler z. B. denen gegenüber, die beim Einfüllen der Bromlösung durch Verdampfen von Br entstanden, nicht ins Gewicht fielen. Eine andere Korrektur bei der Ablesung mußte für den Wasserdampfdruck angebracht werden, weil das Gas nur am Schluß der Messung feucht war. Bürette und Niveaurohr wurden sodann in einen kleinen Scheidetrichter entleert und mehrmals ausgespült. In der wässerigen Schicht wurde nach Trennung von Toluol der HBr titriert.

In folgender Tabelle bedeutet Br die zugesetzte Brommenge, To das Volum des Toluols, b den Barometerstand, t die Temperatur, v den direkt abgelesenen (mit Korrektur für Wasserdampfdruck), v_0 den auf Normalbedingungen reduzierten Sauerstoffverbrauch,

Br_b die Brommenge, die ohne Oxydation als HBr gefunden worden wäre (gleich der halben zugesetzten Brommenge), Br_g die wirklich gefundene Menge und Δ Br die Differenz dieser beiden Werte, entsprechend der Menge des oxydierten Br.

Nr.	Br	To	b	t	v	v_0	Br_b	Br_g	Δ Br
58.	0,1815	10	760	24,0°	12,2	11,2	0,0908 g	0,0640 g	0,0268 g
58.	0,3630	20	759	25,0°	24,3	22,2	0,1815 „	0,1214 „	0,0601 „
60.	0,3630	20	756	23,5°	24,4	22,3	0,1815 „	0,1336 „	0,0479 „

Macht man die Annahme, daß die Reaktion nach folgendem Schema vor sich geht:

$$2\,C_7H_8 + 2\,HBr + O_2 = 2\,C_7H_7Br + 2\,H_2O\ ,$$

so berechnet sich bei Versuch 58 ein Verbrauch von 3,8 ccm O_2 bei Normalzustand, bei 59 ein solcher von 8,4 ccm und bei 60 ein solcher von 6,7 ccm O_2, während wirklich absorbiert worden sind: 11,2, 22,2 und 22,3 ccm, also mehr als das Doppelte. Hierüber wird weiterhin noch zu sprechen sein.

In dem photobromierten Gemisch ließen sich phenolartige Körper nachweisen. Das Toluol-Benzylbromidgemisch der Versuche 59 und 60 wurde mit verdünnter KOH ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure roch diese Lösung phenolartig und gab mit Bromwasser einen dicken Niederschlag, was ja eine charakteristische Phenolreaktion ist. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers blieben einige intensiv nach Phenol und Kresol riechende Öltropfen zurück, die allerdings nur eine schwache Eisenchloridreaktion gaben. Für eine genauere Untersuchung war die erhaltene Menge zu klein.

An dieser Stelle sei daran erinnert, daß sich auch bei der Belichtung von Toluol mit HBr und O_2 wahrscheinlich phenolartige Stoffe bilden (S. 199 u. 201).

Reaktionsgeschwindigkeit.

Der regelmäßige Verlauf der Versuche 13—17 und 26—29, wobei die Reaktion fast immer gleich lange dauerte, ließ es als möglich erscheinen, daß eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von reinem Sauerstoff zu übereinstimmenden Werten führen würde. Versuche, die Reaktion spektralphotometrisch zu verfolgen, gelangen wegen der Lichtschwäche des benutzten

Nernst-Königschen Spektralphotometers nicht. Daher wurde die Abnahme der Bromkonzentration durch Titration bestimmt. Der hierzu benutzte Apparat war fast derselbe wie bei den Ausbeutebestimmungen, nur hatte der Stöpsel des Gefäßes (hier ein rundes Glasgefäß von 11 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser) noch eine dritte Öffnung zum Herauspipettieren von je 2 ccm der Lösung. Das Toluol wurde vorher mit O_2 durch mehrstündiges Durchleiten völlig gesättigt; auch während der Versuche wurde ständig O_2 eingeleitet. Die erhaltenen Ergebnisse waren aber nicht reproduzierbar; vielleicht, weil ein Eindringen von Feuchtigkeit doch nicht ganz ausgeschlossen war. Die Reaktion zeigte den gleichen autokatalytischen Verlauf wie bei den Versuchen ohne Jodzusatz von Bruner und Czarnecki, außerdem war bei gleicher Lichtstärke die Geschwindigkeit sehr verschieden. Als Beispiel diene folgender Versuch.

Versuch 61. 30 ccm Toluol, ca. 0,8 g Br. 5kerzige Glühlampe in 2 m Abstand.

Zeit in Minuten	ccm ca. n/50 $Na_2S_2O_3$
0	32,19
30	31,22
61	24,89
91	3,31

Hier tritt der beschleunigte Verlauf der Reaktion nach 61 Minuten ein.

Bei zwei Versuchen trat eine eigenartige Erscheinung auf: bei Beginn der Reaktion nahm nämlich der Titer der Brom-Toluollösung nicht ab, sondern zu.

Versuch 62. 40 ccm Toluol, ca. 2 g Br. Lichtquelle 16kerzige Glühlampe in 50 cm Abstand.

Zeit in Minuten	n/20 $Na_2S_2O_3$
0	16,69
20	17,22
90	17,25
120	17,50
170	17,41
210	17,35
310	17,05

Versuch 63. 30 ccm Toluol, 0,8 g Br. Lichtquelle: 16kerzige Glühlampe in 2 m Abstand.

Zeit in Minuten	n/50 $Na_2S_2O_3$
0	19,00
36	19,78
56	19,60
119	12,80
136	8,31
151	4,60
166	2,45

Die Vermehrung des Titers ist unzweifelhaft durch Sauerstoffaufnahme hervorgerufen.

Messung der Ausbeute in verschiedenen Spektralbezirken.

Da anzunehmen war, daß bei den folgenden Versuchen mit monochromatischem Licht die Reaktionsgeschwindigkeit zum Teil klein sein würde, so wurde ein Blindversuch ohne Licht angestellt, um den Einfluß der Dunkelreaktion festzustellen.

Versuch 64. 0,1349 g Br, 7 ccm Toluol. Es wurde sowohl durch das Reaktionsgemisch wie durch die Nebenleitung ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet. Nachdem das Gemisch 40 Stunden bei 15° gestanden hatte, wurde das noch vorhandene Brom mit Thiosulfat titriert. Dazu wurde das Reaktionsgemisch mit KJ versetzt, in ein verschließbares Gefäß gespült und der Apparat mit Wasser und Toluol ausgewaschen. Nach kräftigem Umschütteln wurde, zuletzt unter Stärkezusatz, auf Farblosigkeit titriert. Verbraucht wurden 30,37 ccm 0,0491-n. $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1191 g Br = 88,2 % der eingewogenen Menge, wobei sicher noch ein Teil des verschwundenen Broms durch den Sauerstoffstrom fortgeführt worden ist. Da die Versuche mit farbigem Licht aber, wie sich später herausstellte, selten länger als 1 Stunde dauerten, war ein Einfluß der Dunkelreaktion nicht zu befürchten, weil in 40 Stunden nur 11,8 % Brom verschwunden waren.

Die Versuche wurden ganz wie früher angestellt. Die Lichtquelle stand in einem großen, lichtdichten Kasten; an einer Öffnung desselben war das Lichtfilter angebracht, eventuell unter Vorschaltung des Quarzkondensors. Bei jeder Farbe wurde, wenn möglich, mit verschiedenen Lichtstärken gearbeitet. Es zeigte sich nämlich, daß in einigen Fällen bei hoher Lichtstärke ein Abfall der

Seitenkettenausbeute eintrat (s. Versuche 70, 79 und 80). In der Tabelle auf S. 56 sind die Ergebnisse der Messungen enthalten. Bei den Versuchen 74—76, wo mit Nernstlampe gearbeitet wurde, wurde das Bild eines Nernststiftes mit Hilfe des Kondensors und einer Zylinderlinse auf den Apparat projiziert. Um Rot zu absorbieren, wurde die $CuSO_4$-Lösung eingeschaltet. Sie zirkulierte ständig durch eine Zelle der Küvette und wirkte so als Kühlflüssigkeit. Die Triphenylmethanlösung wurde in eine besondere Glasküvette von ca. 1 cm Dicke gefüllt.

In der Tabelle bedeutet Br wieder die Brommenge, To die Toluolmenge, λ die Wellenlänge, Z die Gesamtbelichtungszeit, z die Zeit, in der Entfärbung eintrat, HBr die Bromwasserstoffmenge, Bz das direkt gefundene Benzylbromid, K die Korrektion, Bz_k die korrigierte Benzylbromidmenge. E ist der Wattverbrauch der Lampe, l ihr Abstand, unter F findet sich die Farbe des Gemisches nach der Reaktion. g bedeutet gelb, sg schwachgelb, tg tiefgelb, gt gelb und trübe.

Nr.	Br	To	λ	E	l	F.	Z	z	HBr	Bz	K	Bz_k
65.	0,3288	16,5	579[53])	320	22	—	25′	20′	85,8%	111,7%	− 13,5	98,2%
66.	0,2809	14	„	320	22	sg	—	—	76,6%	120,1%	− 22,2	97,9%
67.	0,2982	15	„	195	22	—	58′	50′	84,5%	111,5%	− 14,7	96,8%
68.	0,2498	12,5	„	182	22	—	78′	69′	79,4%	116,0%	− 19,6	96,4%
69.	0,2366	12	546	600	22	g	8′	6′	90,7%	—	—	—
70.	0,2502	13	„	225	22	tg	21′	19′	91,9%	103,0%	− 7,7	(95,3%)
71.	0,3252	16,5	„	227	22	tg	17′	15′	90,4%	106,9%	− 9,1	97,8%
72.	0,3952	20	„	126	22	tg	26′	24′	92,1%	105,2%	− 7,5	97,7%
73.	0,2307	11,5	„	126	31	sg	30′	?	81,7%	114,5%	− 17,4	97,1%
74.	0,2588	13	490[54])	—	—	gt	40′	40′	90,2%	106,8%	− 9,3	97,5%
75.	0,2725	14	„	—	—	—	45′	45′	83,2%	112,6%	− 16,0	96,6%
76.	0,2413	12	„	—	—	—	50′	45′	92,8%	103,7%	− 6,8	96,9%
77.	0,2980	15	436	119	22	g	48′	42′	90,6%	106,0%	− 8,9	97,1%
78.	0,2890	14,5	„	128	22	g	40′	38′	91,6%	105,6%	− 8,0	97,6%
79.	0,3243	16,5	„	320	22	g	17,5′	16,5′	89,0%	102,7%	− 10,4	(92,3%)
80.	0,3221	16,5	„	315	22	g	18′	16′	85,7%	103,6%	− 13,6	(90,0%)
81.	0,2693	13,5	„	126	31	g	51′	49′	90,7%	105,8%	− 8,8	97,0%
82.	0,2650	13,5	„	118	31	g	46,5′	44′	89,0%	107,6%	− 10,4	97,2%
83.	0,2025	10,5	405[55])	245	22	g	65′	60′	89,0%	108,0%	− 10,4	97,6%
84.	0,1983	10	„	250	22	g	—	70′	86,7%	109,1%	− 12 6	96,5%
85.	0,2703	13,5	„	175	22	—	—	100′	89,6%	107,2%	− 9,9	97,3%
86.	0,3102	15,5	„	173	22	—	—	78′	86,7%	109,6%	− 12,6	97,0%
87.	0,2520	12,5	366	250	22	tg	—	60′	68,4%	124,3%	− 30,0	(94,3%)
88.	0,2425	12,5	„	250	22	tg	—	50′	75,5%	112,7%	− 23,3	(89,4%)
89.	0,2524	12,5	„	180	22	g	—	120′	92,0%	103,7%	− 7,6	(96,1%)
90.	0,3064	15,5	„	173	22	tg	90′	70′	71,3%	122,7%	− 27,3	(95,4%)
91.	0,2113	11	324,7 u. 15 A.[56])		—	—	—	180′	84,0%	111,8%	− 15,2	96,6%
92.	0,2172	11	327,4 35 V.		—	—	—	210′	83,6%	112,8%	− 15,6	97,2%

Bei der Betrachtung der Bz_k-Werte ergibt sich, daß sie über den ganzen untersuchten Spektralbezirk hin konstant sind. Eine

Ausnahme bilden die eingeklammerten Werte; bei den Versuchen 79 und 80 ist wahrscheinlich der zur Konstanz der Ausbeute nötige Sauerstoff vorzeitig verbraucht worden, weil vermutlich bei der hohen Lichtstärke die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß war. Mit der Wellenlänge 366 wurden durchweg etwas niedrigere Ausbeuten bei recht geringer Reaktionsgeschwindigkeit erhalten. Vielleicht hätte man hier durch weitere Verringerung der Lichtstärke die höheren Ausbeutewerte der anderen Spektralbezirke erreichen können. Diese Versuche wurden leider durch einen Defekt an der Quecksilberlampe vorläufig unmöglich gemacht. Versuch 88 dürfte durch einen Fehler entstellt sein.

Die Konstanz der Ausbeute im ganzen untersuchten Spektralbezirk zeigt, daß in dieser Hinsicht die blauen Strahlen keine spezifische Wirkung ausüben, wie sie Plotnikow für die Reaktionsgeschwindigkeit annimmt.[57])

Es war nun noch der Verlauf der Reaktion im kurzwelligeren Ultraviolett zu untersuchen.

Versuch 93. $\lambda = 270—300$ (Mg-Funken). Br = 0,2042, To = 10,5 ccm, Primärstrom am Induktor 17,5 Amp., Primärspannung ca. 27 Volt. Die Funkenlänge betrug etwa 4 mm. Es wurde $3^1/_2$ Stunden lang belichtet, dann blieb das Gemisch über Nacht ($12^1/_2$ Stunden) im Dunkeln stehen und wurde am folgenden Tage noch $6^3/_4$ Stunden weiter bestrahlt, also im ganzen etwa 10 Stunden. Es war, nach der Tiefe der Bromfarbe zu urteilen, keine merkliche Reaktion eingetreten. Wie üblich wurde Natriumazetatlösung eingesaugt, dann aber KJ hinzugefügt und das noch vorhandene Br mit 0,0491-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Der Apparat wurde mit Toluol ausgespült. Da durch den Sauerstoffstrom bei der langen Dauer des Versuches merkliche Brommengen in das Natronkalkrohr mitgerissen worden sein konnten, wurde dessen Inhalt nach Versetzen mit HCl und KJ mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Eine Bestimmung des HBr war hierbei natürlich nicht möglich.

Der Gefäßinhalt verbrauchte 41,93 ccm, der Inhalt des Natronkalkrohres 0,63 ccm $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1669 g Br. Verschwunden waren also 0,0373 g, entsprechend 18,3 %. Die Lichtempfindlichkeit der Reaktion im Bezirk von 270—300 $\mu\mu$ ist demnach sehr gering.

Im Toluolrückstand wurden 0,0027 g Br als Bz gefunden.

Versuch 94. $\lambda = 250$ und 255 $\mu\mu$ (Zn-Funken). 0,2513 g Br, 13 ccm Toluol. Der Primärstrom betrug 15 Amp., die Primärspannung 60 Volt. Im Thermostaten war kein Wasser, um eine

eventuelle Lichtschwächung durch Absorption zu verhindern. Durch das Reaktionsgemisch wurde kein Sauerstoff geleitet, das Toluol war vorher mit Sauerstoff gesättigt worden.

Beim Belichten nahm die Farbstärke des Br anscheinend nicht ab, bis nach 5 Stunden ganz plötzlich eine Reaktion eintrat. Das Brom verschwand innerhalb von 10 Minuten.

Erhalten wurden 83,0% HBr, 111,5% Bz. Die Korrektur war −16,1, daraus ergibt sich für Bz_k 95,4%.

Versuch 95. $\lambda = 250$ und 255 $\mu\mu$. 0,2493 g Br, 12,5 ccm Toluol. Die Stromverhältnisse waren dieselben wie beim vorigen Versuch. Es wurde $7^1/_4$ Stunde belichtet, ohne daß die Farbe des Reaktionsgemisches sich merklich aufgehellt hätte; aber am anderen Morgen war das Br verschwunden.

Erhalten wurden 84,1% HBr, 112,5% Bz. Die Korrektur war −15,1; daraus ergibt sich für Bz 97,4%.

Die bei den letzten Versuchen auftretende Reaktion war höchstwahrscheinlich nicht direkt durch die Belichtung hervorgerufen worden. Dies ging außer aus den folgenden Versuchen am besten aus Versuch 70 hervor, wo die Reaktion über Nacht eintrat. Vielleicht war etwas Sauerstoff in Ozon übergegangen, das dann, wie bei Bruner und Łahozinski[58]), plötzlich die Reaktion verursachte.

Versuch 96. Zur Erzeugung des Funkenlichtes diente von jetzt an der Transformator, auf 10000 Volt geschaltet, mit 8 Platten. Die Lichtstärke war größer als früher. 0,1606 g Br, 8,5 cm Toluol. Nach 3 Stunden wurden 19,7 ccm 0,0981-n. $Na_2S_2O_3$ verbraucht, entsprechend 0,1545 g Br. Danach haben 3,7% reagiert.

Versuch 97. $\lambda = 202 - 214$ $\mu\mu$. 0,1985 g Br, 10 ccm Toluol. Das Gefäß tauchte nur etwa 1 cm in das Thermostatenwasser ein, um eine Lichtabsorption durch dasselbe zu verhüten und die Temperatur wenigstens annähernd auf 15° zu halten. Nach 4 Stunden war die Farbe des Br nicht abgeblaßt, das Gemisch war auch am nächsten Morgen nicht entfärbt.

Versuch 98. 0,1560 g Br, 8 ccm Toluol. Nach 3stündiger Belichtung wurden 19,27 ccm $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1508 g Br verbraucht. Reagiert haben 3,3%.

Man sieht also, daß die Lichtempfindlichkeit der Reaktion überraschenderweise unter 300 $\mu\mu$ praktisch aufhört. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der Absorption von Brom-Toluollösungen (s. S. 195) proportional, so wäre zu erwarten, daß sie nach dem Ultraviolett zu ständig zunimmt. Dabei waren die Lichtstärken

der verschiedenen Wellenlängen sicher recht erheblich, wie gelegentliche Versuche mit einem Zinksulfidschirm zeigten. Danach könnte es scheinen, als ob Plotnikows Annahme, daß der Sitz der Lichtempfindlichkeit am Anfang der Absorption liege, richtig wäre. Hiergegen sprechen aber die Ergebnisse der Versuche über die Photobromierung des Hexans, die, wie auf S. 196 erwähnt, aus dem Grunde angestellt wurden, weil Brom mit Hexan gar nicht oder nur in geringem Maße Additionsprodukte bildet. Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt. Bei verschiedenen Wellenlängen wurden die Zeiten bestimmt, in denen eine 2%ige Lösung von Brom in Hexan entfärbt war. Hierbei wurde genau so gearbeitet wie früher mit Toluol: Brom und Hexan wurden destilliert und während der Reaktion Sauerstoff durchgeleitet. Die Helligkeit des Lichtes wurde bei 546, 436 und 366 $\mu\mu$ nach von Ladenburg[59]) an einer Quarzquecksilberlampe vorgenommenen Intensitätsmessungen — unter Berücksichtigung der Durchlässigkeit der Filter —, in den übrigen Fällen mit Hilfe der Schwärzung von Chlorsilberpapier geschätzt. Die so erhaltenen Werte waren, da es sich hier nur um orientierende Versuche handelte, genau genug. In folgender Tabelle bedeutet λ die Wellenlänge, I die Lichtstärke, Z die Zeit in Minuten, nach deren Verlauf das Brom verschwunden war.

Nr.	λ	I	Z
99.	546	ca. 2	ca. 30
100.	436	ca. 1	40
101.	436	,,	40
102.	366	2	60
103.	366	2	70
104.	{324,7 + 327,4}	—	20
105.		—	60
106.	280—310	ca. 3	60
107.	280—310	,,	60
108.	250—254	ca. 10	65
109.	250—254	,,	69
110.	202—214	ca. 2	105
111.	202—214	,,	120

Die Tabelle zeigt, daß die Lichtreaktion von Brom auf Hexan, im Gegensatz zu der von Brom mit Toluol, auch bei den kürzesten zur Anwendung gebrachten Wellenlängen vor sich geht.

Das Minimum der Absorption gibt sich in keiner Weise zu erkennen. Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei ausdrücklich bemerkt, daß — nach Analogie der Absorptionskurve von Brom in Chlorkohlenstoff — unter unseren Versuchsbedingungen auch im Minimum der Absorption praktisch völlige Absorption des

auffallenden Lichtes durch die Bromlösung angenommen werden muß.

Ausbeutebestimmungen wurden nicht gemacht; nur bei Versuch 101 wurde HBr und das substituierte Br (durch Kochen mit alkoholischem Na) bestimmt. Erhalten wurden 84,7 % HBr und 111,9 % substituiertes Br. Die HBr-Oxydation findet also auch hier statt. Nach der Reaktion war das Produkt meist gelb und trübe, wie es bei Toluol auch gewesen war. Die Dunkelreaktion war selbst nach mehreren Tagen nur unbedeutend.

Theoretische Betrachtungen.

Die bei der Untersuchung der Photobromierung des Toluols erhaltenen Ergebnisse sind so mannigfaltig, daß es bis jetzt nicht möglich ist, eine Theorie über den Verlauf der Reaktion aufzustellen. Einiges läßt sich aber immerhin sagen. Vor allem kann man sich ein Bild über die Ursache der verschiedenen Lichtempfindlichkeit der Bromlösungen in Äthylazetat, Toluol und Hexan machen.

Brom in Äthylazetat ist nach S. 190f. stark solvatisiert. In Äthylazetat ist die Bromierung des Toluols, wie sich besonders aus Versuch 56 ergibt, nicht lichtempfindlich. Daher kann das Solvatbrom, wenigstens in diesem Falle, nicht lichtempfindlich sein, und es läßt sich die Hemmung der Lichtreaktion durch Zusatz assoziierender Lösungsmittel von diesem Gesichtspunkt aus verstehen.

Brom in Hexan ist gar nicht oder sehr wenig mit dem Lösungsmittel assoziiert und im ganzen untersuchten Absorptionsgebiet lichtempfindlich. Wir müssen also der freien, nicht solvatierten Brommolekel Lichtempfindlichkeit zuschreiben.

Brom in Toluol ist teilweise solvatiert. Das freie Brom absorbiert nach S. 196 vorzugsweise im sichtbaren Teil des Spektrums, demzufolge ist auch in diesem Teil des Spektrums starke Lichtempfindlichkeit vorhanden. Nach dem ultravioletten Teil des Spektrums hin tritt die Absorption des Solvatbroms und schließlich die des Toluols selbst mehr und mehr in den Vordergrund, und es bleibt immer weniger Licht für die Absorption der freien Brommolekeln übrig. Da nun letztere nach den obigen Ausführungen allein als lichtempfindlich anzusehen sind, so erklärt sich zwanglos das zuerst auffallende Verhalten der Brom-Toluollösungen, nämlich ihre nach dem Ultraviolett hin stark abnehmende Lichtempfindlichkeit.

Der von Bruner ausgesprochene Satz[10]), daß die verschiedenen Strahlen bei vollständiger Absorption nach Maßgabe ihrer Energie wirken, erweist sich demnach, in dieser Allgemeinheit wenigstens, als ungültig.

Die Solvation gibt vielleicht auch eine Erklärung für die sehr hohen Temperaturkoeffizienten der Licht- (1,82) und Dunkelreaktion (4,0) von Brom-Toluollösungen; denn ebenso wie nach Waentigs Beobachtungen an Jodlösungen ist auch hier zu erwarten, daß bei Temperatursteigerung die Solvation zurückgeht. Die hierdurch bedingte Konzentrationserhöhung des freien Broms könnte zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Weiterhin kann man als erwiesen ansehen, daß bei der Lichtreaktion sich zuerst ein Katalysator bildet, der dann das Brom auf das Toluol überträgt. Es ist nicht unmöglich, daß bei Sauerstoffmangel ein anderer Katalysator entsteht als bei Sauerstoffüberschuß. Dafür spricht die Tatsache, daß bei Sauerstoffüberschuß die Seitenkettenausbeute wesentlich höher ist als bei Sauerstoffmangel; ferner der Umstand, daß die Nachwirkung nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auftritt (nach Bruner und Łahozinski). Aus dem Ergebnis der Versuche 45—49, bei denen Toluol bei Luft- und Sauerstoffanwesenheit bei Gegenwart von Wasser bromiert wurde, scheint hervorzugehen, daß der Sauerstoffkatalysator durch Wasser zersetzt wird, der andere nicht. Vielleicht hängt damit die Tatsache zusammen, daß bei Sauerstoffüberschuß das Gemisch nach der Reaktion oft gelb aussieht und daß diese gelbe Farbe beim Umschütteln mit Wasser sofort verschwindet.

Es ist durch Nachweis der Bromwasserstoffoxydation und der Bildung von phenolartigen Körpern gelungen, den Verbleib wenigstens eines Teiles des bei der Reaktion verbrauchten Sauerstoffes festzustellen. Da Phenole bekanntlich sehr empfindlich gegen Brom sind, können sie während der Reaktion noch nicht in freiem Zustande entstanden sein, weil sie sofort bromiert worden wären. Wäre dies wirklich der Fall gewesen, so hätte beim Versetzen der wässerigen Lösung dieser Stoffe kein Niederschlag entstehen dürfen. Die Phenole können sich also erst durch Einwirkung von Wasser aus irgendwelchen Zwischenkörpern gebildet haben.

Nach Suida[60]) und anderen Autoren bilden sich bei der Belichtung aromatischer Kohlenwasserstoffe, die Methylgruppen enthalten, in Gegenwart von Sauerstoff Peroxyde. Das könnte nun auch bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen sein (s. Versuch 57).

Diese Peroxyde würden dann z. T. den Bromwasserstoff oxydieren und dabei in Stoffe übergehen, die sich mit Wasser in Phenole umsetzen. Zur Aufstellung einer Reaktionsgleichung müßte dieser Vorgang noch genauer untersucht werden. Ein ähnlicher Oxydationsvorgang dürfte sich auch beim Hexan abspielen (s. Versuch 107). Da nun die Oxydation des HBr bei der Photobromierung des Toluols auch im sichtbaren Spektrum auftritt, wo weder Toluol noch Sauerstoff absorbieren, und anscheinend während des Ablaufs der Lichtreaktion geschieht (s. Versuche 26—29), so muß man annehmen, daß die Peroxydbildung durch Brom optisch sensibilisiert wird. Es erscheint dies durchaus möglich, da ein solches Verhalten des Broms bei anderen Lichtreaktionen (z. B. bei der Umlagerung von stereoisomeren Säuren[61]) schon bekannt ist.

Da jetzt allgemein angenommen wird, daß bei der Halogensubstitution im Benzolkern zuerst Anlagerung des Halogens eintritt:

CH_3
H H Br
H H Br ,
H

so ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß das Additionsprodukt von Brom in Toluol mit dem eben formulierten Körper identisch ist. Vielleicht beruht dann die Wirkung des Sauerstoffes bei der Erhöhung der Benzylbromidausbeute darauf, daß er unter Peroxydbildung das Brom aus seiner Anlagerung teilweise verdrängt, etwa unter Bildung des folgenden Stoffes:

CH_3
H H O
H H O .
H

Ein solcher mit den Orthochinonen verwandter Körper würde möglicherweise die oft beobachtete Gelbfärbung erklären. Hieraus könnten auch die Phenole entstehen. Die Existenz derartiger Verbindungen könnte sich durch eine Veränderung des Absorptionsspektrum von Brom in Toluol beim Einleiten von Sauerstoff verraten. Der Nachweis einer solchen Änderung würde aber mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sein.

In diesem Zusammenhange möge erwähnt werden, daß das Absorptionsspektrum von photobromiertem Toluol einmal sofort

nach der Entfärbung, dann 12 Stunden später, wo nach Bruner und Łahocinski die Nachwirkung, also auch der Katalysator, sicher verschwunden ist, aufgenommen wurde. Auf den Platten war aber kein Unterschied zu erkennen.

V. d. Laan[62]) hat die Tatsache der schon bei Anwesenheit von Luft auftretenden Bromwasserstoffoxydation (s. Versuche 1—7 und 18—21) nicht gekannt. Daher sind seine Ausbeutebestimmungen bei der Photobromierung des Toluols etwas zu hoch, weil er die Menge des substituierten Broms aus der erhaltenen Bromwasserstoffmenge berechnete.

Zusammenfassung.

1. Die Ausbeute an Benzylbromid (und auch an Bromtoluol) bei der Photobromierung des Toluols hängt von dem Sauerstoffgehalt des Reaktionsgemisches ab. Erstere ist um so größer, je mehr Sauerstoff anwesend ist.

2. Diese Ausbeute ist im ganzen Spektralbezirk zwischen 579 und 325 $\mu\mu$ praktisch konstant.

3. Die Ausbeute an Benzylbromid sinkt mit abnehmender Temperatur ein wenig und ist von nicht allzu großen Änderungen der Bromkonzentration und Lichtstärke unabhängig.

4. Der Sauerstoffverbrauch bei der Reaktion beruht auf einer Oxydation des Bromwasserstoffes, wobei das dadurch freigemachte Brom wieder substituierend wirkt, und auf einer Bildung von Phenolen, wahrscheinlich unter vorausgehender Entstehung von Peroxyden.

5. Das bei Anwesenheit von reinem Sauerstoff photobromierte Toluol und Hexan hat oxydierende Eigenschaften.

6. Wasserzusätze zum Brom-Toluolgemisch setzen die Reaktionsgeschwindigkeit in Luft wenig, in Sauerstoff stark herab.

7. Das Absorptionsspektrum des Broms ist in Tetrachlorkohlenstoff- und Hexanlösung selektiv, dem des Bromdampfes ähnlich, in Toluol, Benzol und Äthylazetat kontinuierlich.

8. Äthylazetatzusätze zur Brom-Toluollösung setzen Reaktionsgeschwindigkeit und Benzylbromidausbeute stark herab.

9. Unterhalb 400 $\mu\mu$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Photobromierung des Toluols stark ab; von 300—202 $\mu\mu$ ist die Reaktion nicht mehr lichtempfindlich.

10. Die Photobromierung von Hexan ist von 546—202 $\mu\mu$ lichtempfindlich. — Eine Erklärung der Ergebnisse 8—10 gibt

unter Berücksichtigung der in 7. erwähnten Absorptionsspektra die verschiedene Solvation des Broms in den drei Lösungsmitteln.

11. Es werden einige neue Filter für nahezu monochromatisches Licht angegeben.

12. Eine Anlage zur Erzeugung lichtstarker Funken wird beschrieben.

13. Es wird auf ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bromwasserstoffgas hingewiesen.

Anmerkungen.

1) Ein kurzer Auszug der Resultate wurde in einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Leipzig gegeben (Zeitschr. f. Elektroch. **20.** 543. 1914).

2) B. B. **18.** 606. 1885.

3) Wien. Monatsh. **8.** 303. 1887.

4) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **26.** 1. 1907. — Siehe auch Holleman: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern (S. 84); hier auch Übersicht über ältere Arbeiten.

5) Ebenda **27.** 435. 1908.

6) Journ. Chem. Soc. **97.** 1623. 1910.

7) Zeitschr. phys. Chem. **78.** 293. 573. 1912.

8) Ebenda **79.** 641. 1912.

9) Bruner und Dłuska, Bull. de l'Acad. des Sc. Crac. **1907.** 693. — Bruner und Vorbrodt, ebenda **1909.** 221.

10) Bull. Ac. Cr. **1910.** 516.

11) Ebenda **1910.** 560.

12) Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 555. 753. 885. 1913.

13) Matthews, Journ. Chem. Soc. **59.** 166. — Luther und Goldberg, Zeitschr. phys. Chem. **56.** 43. 1906; Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4.** 61. 1906. — Slator, Zeitschr. phys. Chem. **45.** 540. 1903.

14) Zeitschr. phys. Chem. **4.** 430. 1889.

15) Ebenda **45.** 540. 1903.

16) Siehe S. 33.

17) Bull. Ac. Cr. **1909.** 225.

18) B. B. **12.** 1424. 1879.

19) Chem. Zentralbl. **1897.** II. 266.

20) Praxis des org. Chemikers. 10. Aufl. S. 149.

21) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **26.** 14. 1907.

22) Konstitution und Farbe, S. 227.

23) B. B. **17.** 1675. 1884.

24) Ebenda **39.** 4056. 1906.

25) Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. **1912.** 220.

26) Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 389. 1913.

27) Bull. Ac. Cr. **1910.** 552.

28) Baker, Journ. Chem. Soc. **91.** 1494. 1907.

29) Läßt sich durch Blauglas ganz entfernen.

30) Nach Winther.

31) Phys. Zeitschr. **5.** 529. 1904.

32) Diese Lösung hält sich etwa einen Monat, dann tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kristallen, wahrscheinlich Tetramethyldiamidobenzophenon.

33) Zweckmäßig immer frisch herzustellen.

34) M. Boll, Compt. rend. **156.** 631. 1913.

35) Warburg, Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. **1911.** 747.

36) Zeitschr. phys. Chem. **68.** 513. 1910.

37) Journ. Am. Chem. Soc. **31.** 26.

38) Zeitschr. phys. Chem. **73.** 200. 1910.

39) Ebc **38.** nda705. 1901.

40) Joseph und Jinendradasa, Journ. Chem. Soc. **99.** 274. 1911.

41) Schützenberger, B. B. **6.** 71. 1873. — Mc Intosh, Journ. Chem. Soc. **87.** 784. 1905.

42) Plotnikow, Zeitschr. f. Elektroch. **19.** 211. 1913.

43) Hantzsch und Denstorff, Lieb. Ann. **349.** 4. 1906.

44) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 357. 1912.

45) Bull. Ac. Cr. **1909.** 221.

46) B. B. **46.** 1304. 1913. — Eckert und Pummerer machen (Zeitschr. phys. Chem. **87.** 602. 1914) Einwendungen gegen die Anwendbarkeit dieser Methode, die aber unseres Erachtens noch nicht genügend gestützt sind. Für unsere Zwecke genügt die Methode jedenfalls.

47) Ohne Verwendung eines Schmiermittels ließ sich der Schliff bei *S* kaum auseinandernehmen. Benutzt wurde ein Gemisch von weißer Vaseline mit Paraffin von passender Konsistenz.

48) Darstellung von Bromwasserstoffgas. In einer Porzellanschale erhitzt man kristallisierte Phosphorsäure bis zum Aufhören der Wasserdampfentwicklung, läßt im Exsikkator etwas abkühlen und gießt sie in den Entwicklungskolben, in den man grob zerkleinertes KBr bringt. Beim gelinden Erwärmen entwickelt sich reichlich HBr, den man zur Entfernung von mitgerissenen Phosphorsäuretröpfchen durch eine leere Waschflasche leitet. Der Kolben darf nur zu $^1/_3$ gefüllt sein, weil das Gemisch etwas schäumt. Das Gas ist, wie schon aus seiner Darstellung hervorgeht, trocken; es ist vollständig farblos, und seine wässerige Lösung gibt nach dem Kochen mit HNO_3 mit Ammoniummolybdat keine Phosphorsäurereaktion. Dies Verfahren ist der sonst vielfach üblichen Darstellung aus Brom, Phosphor und Wasser bei weitem vorzuziehen. Wie ich später fand, ist es schon früher angewandt worden (Grüning, Jahresb. d. Chem. **1883.** 283, ohne nähere Angaben über die Ausführung).

49) Journ. Chem. Soc. **98.** II. 1399. 1906.

50) l. c., siehe S. 10f.

51) Bull. Ac. Cr. **1910.** 529.

52) Ebenda **1910.** 577.

53) Konz. Lösung.

54) Bei diesem Versuch war die Triphenylmethanlösung nicht vorgeschaltet

55) Verdünnte Filterlösung.

56) Mit Doppelkondensor.



57) Zeitschr. phys. Chem. **79.** 641. 1912. — Siehe die gegenteilige Meinung bei Bruner und Czarnecki, a. a. O.
58) Bull. Ac. Cr. **1910.** 591.
59) Phys. Zeitschr. **5.** 529. 1904.
60) Wien. Monatsh. **33.** 1255. 1912.
61) Bull. Ac. Cr. **1910.** 192.
62) Rec. **26.** 1. 1907.

Leipzig, Mitte Dezember 1914, Physikalisch-chemisches Institut.

Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens.

Von

Joseph Lang.

(Gekürzter Abdruck der gleichnamigen Dissertation, Bonn 1914.)

Mit 3 Figuren.

I. Einleitung.

Daß man die absolute Genauigkeit der Spektralmessungen leicht zu überschätzen geneigt ist, dessen wird man sich bewußt, wenn man Tabellen verschiedener Autoren vergleicht, die sich auf dieselben und unter anscheinand gleichen Bedingungen erzeugten Spektren beziehen; bei einer großen Anzahl von Linien findet man Abweichungen, welche die von den einzelnen Beobachtern angegebenen Fehlergrenzen oft nicht unbeträchtlich überschreiten. So ergaben sich zwischen einigen der im Bogenspektrum des Eisens von Kayser[1]) und von Goos[2]) gemessenen Wellenlängen Differenzen, die 0,04 A.-E. erreichen.

Noch auffallender war es, daß Eversheim bei seinen Bestimmungen von Normalen zweiter Ordnung mit dem Interferometer im ultravioletten Teile des Eisenspektrums große Abweichungen (bis 0,032 A.-E.) erhielt[4]) gegenüber den von Fabry und Buisson[5]) nach derselben Methode ermittelten Werten, während sich in den übrigen Spektralbereichen bekanntlich eine gute Übereinstimmung ergeben hatte. Bei einigen der von Fabry und Buisson als Normale gewählten Linien konnte Eversheim über-

haupt keine brauchbaren Interferenzen erzielen und maß daher geeignete benachbarte Linien als Ersatz. Die Einzelmessungen stimmten auch bei den stark abweichenden Linien vorzüglich überein.

Inzwischen hatte Goos die Ursache der Unterschiede zwischen seinen und Kaysers Werten aufzudecken sich bemüht und bemerkt, daß er selbst verschiedene Zahlen erhielt, je nachdem er das Licht aus der Mitte eines kurzen oder langen Bogens analysierte. Im Spektrum des letzteren waren im Grüngelb viele Linien nach Rot verschoben im Vergleich mit dem kurzen Bogen.[3]) Im Hinblick auf diese Versuche lag nun die Vermutung nahe, daß auch im Ultraviolett ein Einfluß des verschiedenen Brennens des Eisenbogens auf die Lage der Spektrallinien sich geltend mache und auf diese Weise die Diskrepanzen zwischen den Resultaten von Eversheim und von Fabry-Buisson ihre Erklärung fänden.

Dieser Gedanke war der Anlaß zu einer experimentellen Untersuchung, die ich auf einen Vorschlag von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Kayser hin im physikalischen Institut der Universität Bonn ausführte, und deren Ziel es war, festzustellen, ob und in welcher Weise die Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens abhängig sind von den Veränderungen, die den in freier Luft brennenden Bogen betreffen können, also von der Stromstärke, der Spannung, der Bogenlänge und von der Stelle des Bogens, der die zu untersuchende Strahlung entstammt.

II. Apparat und Methode.

a) Das Instrument.

Zur Herstellung der Spektrogramme diente ein großer Konkavgitterspektrograph, der in Abneyscher Manier aufgestellt ist, d. h. derart, daß Gitter und Kamera fest einander gegenüberstehen, während der Spalt auf einer im Halbkreis gebogenen Schiene verschoben werden kann. Die Einzelheiten der Einrichtung sind von Konen[6]) beschrieben worden.

Das benutzte Hohlgitter stammt von Rowland; es hat einen Krümmungshalbmesser von 6,40 m und enthält auf einer Fläche von etwa 5 × 14 cm Ausmaß 110000 Furchen, 787 auf einem Millimeter. Die Dispersion ist derart, daß im Spektrum zweiter Ordnung einer Wellenlängendifferenz von 1 A.-E. ein Linienabstand von ca. 1 mm entspricht.

b) Die photographischen Aufnahmen.

Die Untersuchung erstreckte sich auf den grüngelben (von λ 5360 bis λ 5660) und den ultravioletten (von λ 2400 bis λ 3330) Bereich im Bogenspektrum des Eisens, entsprechend der in der Einleitung mitgeteilten Veranlassung durch die Messungen von Goos und Eversheim. Der elektrische Bogen brannte mit Gleichstrom unter Atmosphärendruck zwischen schmiedeeisernen Stäben von 8 bis 10 mm Dicke. Das Spektrum wurde in der zweiten Ordnung photographiert.

Um die verschiedenen Teile des Flammenbogens einzeln untersuchen zu können, entwarf ich mit einer einfachen Glas- bzw. Quarzlinse von ca. 30 cm Brennweite ein anderthalb- bis zweifach vergrößertes Bild des Bogens auf dem Spalt. Es wurde teils mit kurzem, teils mit langem Bogen photographiert. Der kurze Bogen (2—4 mm) brannte horizontal, so daß seine Achse den vertikalen Spalt rechtwinklig kreuzte; auf diese Weise wurden die glühenden Elektroden und ihre nächste Umgebung durch die Spaltbacken selbst abgeblendet, und es gelangte nur Licht aus der Mitte des Bogens in den Spektrograph. Für den langen Bogen (9—16 mm) konnte ich diese Anordnung nicht beibehalten, da er in der horizontalen Lage sehr bald erlosch. Ich stellte ihn daher vertikal, brachte aber dicht vor den Spalt eine Blende, die von diesem nur ein mittleres Stück von 2,5 bis 3 mm Höhe frei ließ. So kam von der ganzen Länge des Bogens stets nur etwa $^1/_8$ zur Wirkung, so daß die Mitte und die Nähe der Elektroden bequem getrennt untersucht werden konnten. Ein stigmatischer Spektrograph, mit dem ich die einzelnen Partien des Bogens gleichzeitig hätte photographieren können, stand leider mit genügender Dispersion nicht zur Verfügung.

Die Stromstärke wurde zwischen 3 und 15 Amp. verändert, die Spannung betrug 60, 90, 150, 220, 370 oder 440 Volt. Die Elektrodenspannung wurde nicht gemessen.

Im Grüngelb belichtete ich mit kurzem Bogen bei mittlerer Stromstärke (7—8 Amp.) etwa 35 Minuten, bei schwachem Strom (3 Amp.) $1^1/_4$ Stunde, bei starkem Strom (10 Amp.) 12 bis 30 Min. Mit der Mitte des langen Bogens mußte ich mindestens $2^1/_2$ bis 3 Stunden belichten, für die positive Polflamme genügten $2^1/_4$ Stunden, für die viel intensivere negative 40—60 Minuten. Im Ultraviolett wurde bei Aufnahmen mit kurzem Bogen je nach der Stromstärke

(14—3 Amp.) $1^1/_2$—25 Minuten exponiert, mit der Mitte des langen Bogens 15—20 Minuten, mit der anodischen und kathodischen Polflamme 15 bzw. 6 Minuten.

Im Grüngelb wurden orthochromatische, im Ultraviolett gewöhnliche Schleußnerplatten von 50 cm Länge benutzt, die ziemlich feinkörnig waren. Im allgemeinen wurden zwei zu vergleichende Spektra auf eine Platte übereinander photographiert, indem bei der einen Aufnahme die obere, bei der anderen die untere Hälfte der Platte abgeblendet wurde.

In der Bogenlampe erhielt diejenige Elektrode, deren Dampf photographiert werden sollte, jeweils die untere Stellung; an der oberen Elektrode kann durch die aufwärts steigenden heißen Gase die Reinheit der Bedingungen leicht beeinträchtigt werden. Der Bogen brannte stetig, wenn sich die Anode unter der Kathode befand, offenbar deshalb, weil die letztere in diesem Falle sekundär erhitzt wurde, die wichtigste Existenzbedingung des Bogens also begünstigt war. Stand aber (bei Aufnahmen der negativen Polflamme) die Anode oben, so erlosch der Bogen häufig. Ich mußte dann jedesmal die mit der Hand regulierbare Lampe seitlich verstellen, damit nicht beim Wiederanzünden das Licht des kurzen Bogens den Spalt passierte; erst wenn der Bogen wieder zu seiner vorherigen Länge ausgezogen war, wurde die Lampe in die frühere Lage zurückgedreht.*)

Im Ultraviolett (zwischen λ 2900 und λ 3400) erhielt ich einmal auf einer Platte sämtliche Umkehrlinien unsymmetrisch mit schwächerem Rand nach kürzeren Wellenlängen. Burns[7]) hat mit demselben Gitter und merkwürdigerweise in demselben Spektralbereich die gleiche Beobachtung gemacht; er glaubt an eine Verschiebung der Linien während der Aufnahme infolge von Temperaturänderung des Apparates. Möglich wäre es vielleicht auch, daß die Gitterfläche nicht ganz gleichmäßig beleuchtet war.

c) Die Messungen.

Zum Ausmessen der Spektrogramme diente eine Kaysersche Meßmaschine[8]). Die Ganghöhe der Schraube ist $^1/_3$ mm; die Tausendstel einer Umdrehung, also Verschiebungen des Schlittens

*) Weitere Bemerkungen über das Brennen des Bogens finden sich in der Dissertation (S. 10).



um $^1/_{3000}$ mm, können abgeschätzt werden. Bei allen Messungen größerer Strecken (über 5 cm) mußte wegen des ungleichmäßigen Ganges der Schraube eine nicht unbeträchtliche Korrektur berücksichtigt werden. Durchschnittlich wurde jede Linie drei- bis viermal gemessen und bei jeder Einzelmessung viermal eingestellt, je zweimal von rechts und links. Auch wurde die Lage der Platte gewechselt, derart, daß die größeren Wellenlängen sich einmal rechts, einmal links befanden. Dies erwies sich als unbedingt erforderlich, wenigstens dann, wenn die zu messende Linie hinsichtlich ihrer Breite und Intensität von den Anschlußnormalen sehr verschieden war. Es zeigten sich in solchen Fällen infolge falscher Symmetriebeurteilung oft so bedeutende Differenzen (bis 0,017 A.-E.), daß es zweckmäßig schien, bei Linien, für die eine ungerade Anzahl von Messungen vorlag, zunächst die Mittelwerte für jede der beiden Messungsarten einzeln zu bilden und diesen Werten bei der schließlichen Berechnung gleiches Gewicht beizulegen.*)

Da die brauchbare Länge der Meßschraube nur 12 cm betrug, konnten die Normalen untereinander nicht ausgeglichen werden. Ich habe zwar versucht, für eine Platte Messungen von etwa 10 cm langen Teilstrecken auf gleichen Maßstab zu reduzieren und aneinanderzufügen, erhielt aber keine eindeutigen Resultate. Ich berechnete nämlich nach der Theorie für das benutzte Gitter eine Kurve, welche die Abweichung der theoretischen Dispersion des Konkavgitterspektrums von der linearen eines normalen Spektrums darstellt, d. h. die Ordinaten geben die Korrektur an, die man zu den durch lineare Interpolation ermittelten Wellenlängen addieren muß, um die richtigen Werte zu erhalten. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die erwähnten zusammengesetzten Messungen ergaben sich jedoch größere Differenzen gegen die Interferometermessungen von Fabry und Buisson, und zwar bei verschiedenen Messungsreihen in entgegengesetztem Sinne; doch waren die Abweichungen vorwiegend positiv, woraus zu schließen ist, daß die Dispersion der betreffenden Platte der theoretischen nicht entsprach, offenbar deshalb, weil die Platte bei der Aufnahme nicht genau in der Fokalfläche des Gitters gekrümmt war. Solche Erfahrungen hat auch Burns[7]) mit demselben Instrument gemacht, und Goos[9]) hat in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt, daß es „bedenklich“ ist,

*) Burns[7]) fand die persönliche Differenz der Einstellung auf scharfe und unscharfe Linien noch größer, nämlich bis 0,025 A.-E.



„bei Konkavgitterspektrogrammen, selbst innerhalb enger Intervalle, linear ohne Anbringung von Korrektionen zu interpolieren, da man nicht im voraus weiß, in welchem Bereich der Platte die Konstanz des Maßstabes ausreichend ist".

Der Zweck meiner Untersuchung ließ es aber gerade wünschenswert erscheinen, möglichst große Strecken auf den Platten zu messen, da auf diese Weise größere Aussicht war, relative Verschiebungen einzelner Linien oder Liniengruppen und eventuell auch der mit Interferometern gemessenen Normalen zu ermitteln. Wenigstens schien es angebracht, nicht zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Normalen zu interpolieren, sondern immer eine zu überschlagen, also Intervalle von etwa 80—100 A.-E. zu messen. Der Fehler, den man dabei begeht, kann im Spektrum zweiter Ordnung nach der Theorie bis zu 0,006 A.-E. ansteigen, in praxi aber, wie Goos fand, den doppelten Betrag erreichen.

Trotzdem habe ich in der Regel Strecken von 80—120 mm (also 80—120 A.-E.) gemessen, was deshalb unbedenklich war, weil die zu vergleichenden Spektra, wie früher erwähnt, meistens unmittelbar nacheinander auf dieselbe Platte photographiert wurden. Nur im Bereich von λ 2900 bis λ 3300 habe ich mit jeder Platte nur eine Aufnahme gemacht, und es zeigte sich in der Tat beim Vergleichen der Messungen, daß die Dispersion auf den einzelnen Spektrogrammen nicht hinreichend übereinstimmte. Ich habe daher nachträglich die erhaltenen Wellenlängen so umgerechnet, daß sie nun zwischen je zwei benachbarten Normalen linear interpoliert sind. (Die Resultate aller übrigen Messungen kommen natürlich für das von der Internat. Vereinig. f. Sonnenforschung geplante System der I.A. nicht in Betracht.)

(Fortsetzung folgt in Heft 8.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1915. Heft 8.

Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens.

Von

Joseph Lang.

(Schluß.)

III. Ergebnisse.

a) Messungen im grüngelben Spektralbereich.

(Von λ 5360 bis λ 5660.)

Den Anstoß zu dem Studium des grüngelben Teiles des Eisenspektrums, über dessen Ergebnis im folgenden berichtet wird, haben, wie eingangs schon bemerkt wurde, Messungen von Goos gegeben. Diese hatten gezeigt, daß gewisse Linien anscheinend ihre Wellenlänge ändern, je nachdem sie im Spektrum der Mitte eines langen oder kurzen Bogens gemessen werden. Diese interessanten und wichtigen Versuche habe ich systematisch weitergeführt und dabei einerseits den Einfluß der Bogenlänge bei einer noch größeren Zahl von Linien bestätigt gefunden, andererseits bei allen diesen Linien eine ganz entsprechende Veränderlichkeit festgestellt, wenn die Stromstärke des Bogens variiert, oder wenn einmal mit der positiven einmal mit der negativen Polflamme belichtet wurde.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurden mir noch einige Arbeiten bekannt, die sich auf dieselbe Region des Eisenbogenspektrums beziehen und zu einer interessanten Vergleichung einladen; es sind Abhandlungen von Gale und Adams[10 11]) und von St. John und Ware[12 13]), die sich mit der Druckverschiebung der Eisenlinien beschäftigen. In ihrer ersten Arbeit berichten Gale und Adams über die Verschiebung bei einem Überdruck von 8 Atmosphären und ordnen die gemessenen Linien nach der Größe

ihrer Veränderlichkeit in vier Gruppen, a, b, c und d, von denen für die vorliegende Untersuchung nur die erste und die letzte in Betracht kommen. Die Verfasser charakterisieren diese Gruppen folgendermaßen:

„Group a consists mainly of the low temperature „flame" lines. The average displacement*) for this group at λ 5000 is between 0,003 and 0,004 Angström".[11])

„Group d is made up of ... lines ... which show immense displacements. The lines are bright and widened enormously**) to the red".[10])

Zu diesen Gruppen fügen St. John und Ware noch hinzu:

„Groupe ... consisting of lines that remain bright and are greatly displaced to the violet and unsymmetrically widened to the violet under pressure."[12])

St. John und Ware fanden diese Gruppe e, deren Linien sich auffallenderweise bei Drucksteigerung nach kürzeren Wellenlängen verschieben, bei Gelegenheit ihrer Messungen von Normalen dritter Ordnung. Es wurden dazu zwei Serien von Spektrogrammen hergestellt, die eine im Sonnen-Observatorium auf dem Mount Wilson (Cal.), die andere in dem am Fuße des Gebirges gelegenen Pasadena. Beim Vergleiche der Messungen fanden sich zwischen den beiden Reihen von Platten Differenzen, die offensichtlich durch den verschiedenen Luftdruck an den beiden Stationen zu erklären waren. Dem Höhenunterschied zwischen Mt. Wilson (1800 m) und Pasadena (250 m) entspricht eine Druckdifferenz von ungefähr $^1/_5$ Atmosphäre. Die Linien der Gruppe e, die im Grüngelb und Rot liegen, hatten auf den in Pasadena (also bei höherem Druck) belichteten Platten eine im Mittel um 0,014 A.-E. kleinere Wellenlänge als auf den Mt.-Wilson-Platten. Hieraus berechnet sich (unter Beachtung der geringen Verschiebung der Normalen) die absolute Druckverschiebung nach Violett zu 0,064 A.-E. pro Atmosphäre.

Gale und Adams hatten auf den bei 9 Atmosphären Druck aufgenommenen Spektrogrammen diese Linien nicht messen können, weil sie eine enorme Verbreiterung zeigten und das Maximum für die Einstellung zu wenig ausgeprägt war; die Linien er-

*) Pro Atmosphäre.

**) Bei 9 Atmosphären.

scheinen wie „geblasen" nach Violett. Daher ließen die genannten Forscher später[11]) das Eisenspektrum bei Drucken von 5 oder 10 mm bis 1 oder 2 Atmosphären photographieren und fanden die Beobachtung von St. John und Ware wenigstens qualitativ bestätigt. Doch erwies sich die Verschiebung pro Atmosphäre als beträchtlich kleiner (ca. 0,016 A.-E.).

Tabelle 1.

Einfluß der Bogenlänge.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gruppe	Kurzer Bogen (3–4 mm; 7.5 Amp.)	Langer Bogen (circa 14 mm 7,5 Amp.)	Δ_{K-L} (Lang)	Δ_{K-L} (Groos)	Pasad.-Mt. Wils. (St. John u. Ware)	Δ pro Atm. (Gale und Adams)	Δ_{K-L} (korrig.) (Lang)	I. N.
	λ	λ		Plangitter u. Interfer.				λ
e	5369,949 bu	970 u	−0,021			−0,008	−0,017	
a	* 71,495	* 495	0	−0,003		+ 4	+ 4	,495
e	83,350 bu	372 u	− 22		−0,018	− 13	− 18	
d	93,188	177	+ 11		+ 6	+ 20	+ 15	
a	97,134	136	− 2			+ 5	+ 2	
e	5404,115 bu	139 u	− 24			− 12	− 20	
a	05,781	783	− 2			+ 4	+ 2	,780
e	10,886 bu	907 u	− 21	− 37	− 21	− 20	− 17	
e	15,168 bu	195 u	− 27	− 33	− 20	− 20	− 23	
e	24,033 bu	063 u	− 30	− 33	− 22	− 25	− 26	
a	29,701	703	− 2			+ 3	+ 2	
a	* 34,527	* 527	0	− 3		(+ 3)	+ 4	,527
e	45,023 su	038 su	− 15			− 18	− 11	
a	46,922	925	− 3			+ 4	+ 1	
a	55,617	617	0			(+ 4)	+ 4	,614
e	63,256 su	273 su	− 17			− 7	− 13	
d	76,589 u	574 u	+ 15		+ 9	+ 20	+ 19	
a	97,521	520	+ 1	+ 4		+ 4	+ 5	,522
a	5501,467	468	− 1	Konkavgitter		+ 3	+ 3	
a	* 06,784	* 784	0			+ 4	+ 4	,784
a	35,412 su	zu schwach				(+ 4)		,418
e	54,862 su	886	− 24	−0,021	− 15	− 18	− 9	
d	63,608 su	605	+ 3	− 4		+ 22	+ 21	
e	65,673 su	702	− 29	− 15	− 14	− 9	− 11	
d	69,633	632	+ 1	0		(+ 17)	+ 20	,633
d	72,857	859	− 2	− 4	+ 1	(+ 17)	+ 18	
d	76,100	099	+ 1	− 4	+ 2	(+ 20)	+ 21	
d	* 86,772	* 772	0	+ 1		+ 24	+ 23	,772
e	98,270 su	297	− 27	− 19	− 24	− 18	− 4	
d	5602,955	957	− 2	− 3	− 6	+ 22	+ 21	
d	15,659	660	− 1	− 1		+ 24	+ 22	,661
d	24,555	555	0	+ 1	− 1	+ 24	+ 23	
d	38,271	276	− 5	+ 7	− 5	(+ 19)	+ 18	
d	* 58,836	* 836	0	+ 1		+ 22	+ 23	,836

Nach diesen vorbereitenden Bemerkungen wende ich mich zur Besprechung der Tabellen. Die erste derselben (Tabelle 1) enthält in der ersten Vertikalreihe die Gruppeneinteilung nach Gale und Adams und nach St. John und Ware. In der zweiten und dritten Kolonne sind die von mir in der Mitte des kurzen (3—4 mm) bzw. langen Bogens (ca. 14 mm) bei einer Stromstärke von 7,5 Amp. gefundenen Wellenlängen mitgeteilt nebst einigen Abkürzungen, die das Aussehen der Linien kennzeichnen. Es bedeutet hier und im folgenden:

u = unscharf,
u_r = unscharf nach größeren Wellenlängen,
u_v = unscharf nach kleineren Wellenlängen,
U = sehr unscharf,
r = umgekehrt,
s = schwach,
b = breit.

Die internationalen Normalen, zwischen denen interpoliert wurde, sind durch * kenntlich gemacht. Die Differenzen der beiden Zahlenreihen 2 und 3 stehen unter Δ_{K-L} (Kurzer Bogen — Langer Bogen) in der vierten Reihe, während die fünfte die Abweichungen enthält, die Goos zwischen der Mitte des kurzen (3—4 mm) und langen Bogens (8—10 mm) gefunden hat.*) In der sechsten Kolonne findet man die Differenzen, die St. John und Ware zwischen den in Pasadena und auf Mt. Wilson gemessenen Wellenlängen feststellten und die einem Druckunterschied von $^1/_5$ Atmosphäre entsprechen. Die Übereinstimmung dieser Druckverschiebung mit der von Goos und von mir gefundenen Veränderlichkeit mit der Bogenlänge ist ganz unzweideutig**), wenn man bedenkt, daß die in Frage stehenden Linien, mit Ausnahme der Gruppe a, sämtlich mehr oder weniger unscharf sind. Vor allem erkennt man, daß die Linien der Gruppe e im kurzen Bogen stark nach Violett verschoben erscheinen, genau wie bei erhöhtem Druck. Die a-Linien, zu denen unterhalb λ 5506,8 auch die Anschlußnormalen gehören, weisen nur minimale Differenzen auf, die wahrscheinlich nur Messungsfehler sind. Die d-Linien sind im Bereich von λ 5371,5 bis λ 5506,8 sowohl

*) Im Bereich von λ 5371 bis λ 5506 hat Goos den kurzen Bogen mit Plangitter, den langen mit Interferometer photographiert.

**) Im Intervall von λ 5506,8 bis λ 5569,6 ist Kolonne 6 nicht mit Kolonne 4 und 5 zu vergleichen, sondern mit Kolonne 8 (s. u.), da St. John und Ware die Normale 5569,633 (Gruppe dl) als Bezugslinie benutzten.

bei höherem Druck (Pasadena) wie im kurzen Bogen nach Rot verschoben; zwischen λ 5506,8 und λ 5658,8 finden sich dagegen nur unbedeutende Differenzen, — ganz natürlich, da ja die Bezugslinien λ 5586,8 und λ 5658,8 selbst zur Gruppe d gehören, eine etwa vorhandene gleichmäßige Verschiebung der ganzen Gruppe also gar nicht bemerkt werden kann.

Die Korrespondenz zwischen der Druckverschiebung und der Veränderlichkeit im offenen Bogen wird noch deutlicher beim Vergleich mit den Messungen von Gale und Adams. Kolonne 7 enthält die von diesen gefundene Verschiebung pro Atmosphäre, wobei ich die in Klammern gesetzten Zahlen aus den für 8 Atmosphären Überdruck gefundenen berechnet habe unter Voraussetzung der Proportionalität zwischen Druckänderung und Verschiebung. Die Übereinstimmung des Vorzeichens dieser Werte mit dem meiner Differenzen (Kolonne 4) springt im Intervall von λ 5369,9 bis λ 5506,8 bei den größeren Abweichungen (Gruppe e und d) sofort in die Augen. Im Bereich von λ 5506,8 bis λ 5658,8 dagegen ist beim ersten Überblick von Vergleichbarkeit gar keine Rede. Aber nur scheinbar! Der Grund ist wieder die Zugehörigkeit der Anschlußlinien zur Gruppe d. Diese Gruppe rückt im kurzen Bogen nach Rot, wie die Linien λ 5393,2 und λ 5476,6 beweisen. Ich darf daher annehmen, auch die Normalen λ 5586,8 und λ 5658,8 hätten sich im kurzen Bogen relativ zum langen Bogen nach Rot hin verschoben, und muß, um die Differenzen der vierten Kolonne mit denen der siebenten vergleichbar zu machen, zu ersteren im Bereich von λ 5586,8 bis λ 5658,8 einen gewissen konstanten Wert (eben den Betrag jener Verschiebung) addieren; zwischen λ 5506,8 bis λ 5586,8 müssen natürlich die Korrektionen dem Abstand der betreffenden Linien von der Normalen λ 5586,8 proportional abnehmen, da ja λ 5506,8 zur Gruppe a gehört. Übrigens muß ich, um konsequent zu sein, auch bei den Normalen der Gruppe a eine geringe Verschiebung voraussetzen; denn daß die d-Linien nach Rot, die e-Linien nach Violett rücken relativ zu den a-Normalen, zeigt deutlich, daß diese Veränderlichkeit ganz analog ist einer Druckverschiebung. Es fragt sich noch, wie groß die Korrektur der d-Normalen zu wählen ist. Im Hinblick auf die im Gebiete der Normalen der Gruppe a gefundenen Differenzen kann der Einfachheit halber angenommen werden, die Verschiebung sei so groß wie bei einem Überdruck von einer Atmosphäre, eine Voraussetzung, die auch durch die Konsequenzen gerechtfertigt wird. Die Korrektur für die d-Normalen

würde also etwa + 0,023 A.-E., die für die a-Normalen + 0,004 A.-E. betragen. Auf diese Weise sind die „absoluten“ Verschiebungen berechnet, die sich in der achten Vertikalreihe der Tabelle finden. Die Übereinstimmung zwischen Kolonne 7 und 8 ist jetzt unverkennbar.

Genau dieselben Verhältnisse wie beim Variieren der Bogenlänge ergeben sich bei Änderung der Stromstärke. Tabelle 2 enthält in der zweiten und dritten Vertikalreihe die Wellenlängen, die

Tabelle 2.
Einfluß der Stromstärke.

1	2	3	4	5
Gruppe	9 Ampère (Kurzer Bogen)	3 Ampère (Kurzer Bogen)	Δ (9 A. – 3 A.)	Δ_{K-L} (Tabelle 1)
e	5364,847 u	866	– 0,019	– 0,021 *)
e	67,445 u	466	– 21	– 20 *)
e	69,950 u	963	– 13	– 8 *) – 21
a	* 71,495	*495	0	0
e	83,349 u	372	– 23	– 22
d	93,189 u	179	+ 10	+ 11
a	97,134	134	0	– 2
	5400,504	504	0	—
e	04,117 u	141	– 24	– 24
a	05,782	780	+ 2	– 2
e	10,889 u	909	– 20	– 21
e	15,166 u	198	– 32	– 27
e	24,031 u	065	– 34	– 30
a	29,703	702	+ 1	– 2
a	* 34,527	*527	0	0
e	45,027 u	044	– 17	– 15
a	46,920	923	– 3	– 3
a	55,616	616	0	0
e	63,263 u	277	– 14	– 17
d	76,586 u	576	+ 10	+ 15
a	97,522	522	0	+ 1
a	5501,471	470	+ 1	– 1
a	* 06,784	*784	0	0
a	35,416	zu schwach	—	—
e	54,866 u	887 su	– 21	– 24
d	63,604 u	611 su	– 7	+ 3
e	65,677 u	704 su	– 27	– 29
d	69,632 b	630	+ 2	+ 1
d	72,858 b	854	+ 4	– 2
d	76,102	102	0	+ 1
d	* 86,772 b	*772	0	0
e	98,272 u	298 su	– 26	– 27
d	5602,957	962	– 5	– 2
d	15,658 b	657	+ 1	– 1
d	24,555	557	– 2	0
d	38,268 u	271 su	– 3	– 5
d	* 58,836	*836	0	0

*) Δ pro Atmosphäre (Gale und Adams).

einem mit 9 bzw. 3 Amp. brennenden kurzen Bogen entsprechen. Die vierte Kolonne gibt die Differenzen dieser Werte, die fünfte zum Vergleich die Abweichungen zwischen den Spektren des kurzen und langen Bogens aus Tabelle 1 (mit Ausnahme der drei ersten Zahlen, die nach Gale und Adams die Druckverschiebung pro Atmosphäre angeben). Wie man sieht, stimmen die beiden Reihen von Differenzen nicht nur in den Vorzeichen, sondern auch quantitativ innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Bedingungen bei den Aufnahmen sind zufällig so gewählt, daß der Effekt der Stromänderung derselbe ist wie der des Wechselns der Bogenlänge.

Nach diesem Ergebnis wird man erwarten dürfen, auch in den Spektren der beiden Polflammen ein Bild der Verschiedenheit wiederzufinden, die schon beim bloßen Anblick des Bogens zu erkennen ist. Das intensiv strahlende Büschel der stark verdampfenden Kathode wird dem dichten Dampfe des kurzen oder mit starkem Strom unterhaltenen Bogens ebenso entsprechen, wie umgekehrt die weniger helle positive Flamme der schwach leuchtenden Mitte des langen Bogens oder dem Übergang eines schwachen Stromes. Daß dem in der Tat so ist, zeigt Tabelle 3. In den Intervallen zwischen Standardlinien der Gruppe a, also zwischen λ 5393,2 und λ 5506,8, sieht man ohne weiteres, daß am negativen Pole die d-Linien nach Rot, die e-Linien nach Violett gerückt sind, allerdings nur etwa halb so weit wie in den vorher besprochenen Fällen. Im Bereiche von λ 5506,8 bis λ 5658,8 ist das Bild wieder dadurch getrübt, daß zwei Normale der Gruppe d angehören. Machen wir wieder die Annahme, diese Normalen (und ebenso die der Gruppe a) wären im negativen Spektrum relativ zum positiven nach Rot verschoben, und zwar der Einfachheit halber um einen Betrag, der einer Drucksteigerung von $^1/_2$ Atmosphäre entspricht, so kommen die wahren Verhältnisse zutage. Die in dieser Weise berechneten Verschiebungen finden sich in Kolonne 5 der Tabelle 3, während Kolonne 6 zum Vergleich die Verschiebungen bei $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck (nach Gale und Adams) enthält. Die gute Übereinstimmung der beiden Reihen zeigt wieder, daß die Veränderlichkeit der Wellenlängen im offenen Bogen der Verschiebung durch Druck vollkommen analog ist.

Solche Beobachtungen könnten zu dem Schluß verleiten, der Druck in den einzelnen Teilen des Bogens sei so verschieden, daß dadurch jene Unterschiede der Wellenlängen zustande kämen. Diese Annahme ist in der Tat ausgesprochen worden, so von Haschek

Tabelle 3.

Polare Verschiedenheit.

1	2	3	4	5	6
Gruppe	Kathode*)	Anode	Δ	Δ' (korrigiert)	Δ pro ½ Atm.
d	5393,185	174	+0,011	+0,013	+0,010
a	97,130	131	− 1	+ 1	+ 3
e	5404,124	131	− 7	− 5	− 6
a	* 05,780	*780	0	+ 2	+ 2
e	10,888	900	− 12	− 10	− 10
e	15,172	186	− 14	− 12	− 10
e	24,038	053	− 15	− 13	− 13
a	29,700	700	0	+ 2	+ 2
a	* 34,527	*527	0	+ 2	(+ 2)
e	45,032	037	− 5	− 3	− 9
a	46,922	923	− 1	+ 1	+ 2
a	55,616	616	0	+ 2	(+ 2)
e	63,261	270	− 9	− 7	− 4
a	76,296	295	+ 1	+ 3	+ 2
d	76,594	579	+ 15	+ 17	+ 10
a	97,521	520	+ 1	+ 3	+ 2
a	5501,470	468	+ 2	+ 4	+ 2
a	* 06,784	*784	0	+ 2	+ 2
a	35,418 su	427 su	− 9	− 3	(+ 2)
e	54,864 su	887 su	− 23	− 15	− 9
d	63,614 su	609 su	+ 5	+ 14	+ 11
e	65,677 su	699 su	− 22	− 12	− 5
d	69,631	632	− 1	+ 9	(+ 9)
d	72,858	858	0	+ 10	(+ 9)
d	76,099	101	− 2	+ 9	(+ 10)
d	* 86,772	*772	0	+ 12	+ 12
e	98,259 su	285 su	− 26	− 14	− 9
d	5602,956	959	− 3	+ 9	+ 11
d	15,662	662	0	+ 12	+ 12
d	24,556	558	− 2	+ 10	+ 12
d	38,270	275	− 5	+ 7	(+ 10)
d	* 58,836	*836	0	+ 12	+ 11

*) Bogenlänge 14 mm; Stromstärke 7—8 Amp.

und Mache[14]) und neuerdings wieder von Goos[15]). Daß im Bogen ein größerer Druck herrscht als in der umgebenden Luft, daß dieser Druck im Kern höher ist als im Mantel, an den Elektroden höher als in der Mitte, und daß er mit der Stromstärke zunimmt, daran wird niemand zweifeln. Natürlich ist damit auch eine Änderung der Wellenlängen verbunden. Daß diese aber Beträge erreiche, wie sie tatsächlich gemessen wurden, ist nicht gut denkbar. Nach Goos müßten Druckunterschiede von $^1/_3$ Atmosphäre vorhanden sein, nach meinen Messungen sogar noch größere Differenzen ($^1/_2$—1 Atmosphäre). Man kann sich nicht vorstellen, daß

die Expansion des Bogendampfes einer Quecksilbersäule von z. B. 30 oder 50 cm Höhe das Gleichgewicht halten würde. Es wird wohl kaum gelingen, den Druck im Bogen durch ein Experiment direkt zu bestimmen. Versuche dieser Art sind zwar von verschiedener Seite gemacht worden; aber die Ergebnisse solcher Messungen sind weder beweisend noch übereinstimmend. Während Haschek und Mache[14]) den Druck auf 2—3 Atmosphären schätzten, fand Dewar[16]) an der Anode eines Kohlebogens einen Überdruck, der an einem Wassermanometer eine Niveaudifferenz von nur 1—2 mm (also ca. $^1/_{10}$ mm Quecksilber!) äquilibrierte; an der Kathode war der Druck bald positiv, bald negativ. Auch Mitkiewicz[17]), dessen Arbeit mir nicht zugänglich war, scheint nur ganz unbedeutende Differenzen beobachtet zu haben.

Es ist auffallend, daß die in Erörterung stehenden „veränderlichen" Linien des Eisenspektrums (Gruppe d und e) alle mehr oder weniger unscharf sind, besonders im Spektrum des kurzen Bogens, d. h. also in der Nähe der Elektroden, und wenn der Bogen mit starkem Strom unterhalten wird, Bedingungen, die gleichzeitig eine Verbreiterung verursachen. Dies legt den Gedanken nahe, die gemessenen Verschiebungen seien überhaupt nicht real, sondern lediglich vorgetäuscht durch unsymmetrische Verbreiterung.

Ich habe selbst eine Zeitlang an diese Möglichkeit geglaubt, bin aber später von dieser Ansicht abgekommen. Eine geringe unsymmetrische Verbreiterung ist allerdings bei den meisten jener veränderlichen Linien zu erkennen (nicht bei allen), und es ist sehr wohl möglich, daß dadurch einseitige Messungsfehler verursacht worden sind. Ich glaube aber nicht, daß auf diese Weise Abweichungen von 0,02 A.-E. und darüber entstehen konnten. Übrigens würde der genannte Einwand sich mit demselben Recht auch gegen die Druckverschiebung der erwähnten Linien erheben lassen, da ja auch hierbei eine Verbreiterung eintritt. Fabry und Buisson[18]) haben sich gegenüber Messungen von Humphreys und Duffield in diesem Sinne geäußert, wogegen St. John und Ware[12]) anführen, daß sie auch dann eine Verschiebung feststellen mußten, wenn die dem größeren Druck (Pasadena) zugehörigen Linien (infolge kürzerer Belichtung?) schmäler waren als die bei geringerem Druck (Mt. Wilson) photographierten.

Man wird die Tatsache der Veränderlichkeit der Wellenlängen mit den Bedingungen, unter denen der freie Bogen brennt, hinnehmen müssen, auch ohne vorläufig eine Erklärung dafür zu haben.

Ist doch auch für die schon im Jahre 1896 entdeckte Druckverschiebung bis jetzt noch keine befriedigende Deutung bekannt.

Daß die Ursache der Verschiebungen im Spektrum des offenen Bogens mit dem Druck in irgendeinem Zusammenhange steht, dürfte nach den oben mitgeteilten Messungen nicht mehr zweifelhaft sein. Das Gemeinsame bei den Bedingungen, die in dem in freier Luft brennenden Bogen eine Verschiebung der d-Linien nach Rot und der e-Linien nach Violett bewirken, ist äußerlich die größere Dichte des strahlenden Dampfes; doch läßt sich diese selbst nicht wohl für die Veränderungen der Wellenlängen verantwortlich machen, nachdem in anderen Fällen so oft schon bewiesen worden ist, daß ein solcher Einfluß nicht vorhanden ist.

Tabelle 4.

Verschiedene Belichtungsdauer.

Gruppe	40 Minuten	8 Min.	Δ
a	*5371,495	*495	±0,000
e	83,354	358	− 4
a	97,134	135	− 1
e	5404,121	121	0
a	05,781	781	0
e	15,173	174	− 1
e	24,038	042	− 4
a	29,702	702	0
a	* 34,527	*527	0

Für die Ansicht, daß wir es mit einer tatsächlichen Verschiebung, nicht nur mit unsymmetrischer Verbreiterung zu tun haben, kann die folgende Beobachtung, wenn auch nicht als Beweis, so doch als Stütze gelten. Ich hatte eine Anzahl von a- und e-Linien in zwei Spektren eines kurzen Bogens gemessen, die unmittelbar nacheinander auf derselben Platte unter gleichen Bedingungen photographiert waren und sich nur durch die Belichtungsdauer unterschieden; die eine Aufnahme war 40, die andere 8 Minuten exponiert worden. Wie Tabelle 4 zeigt, ist keine nennenswerte Verschiebung vorhanden, ein Beweis dafür, daß die durch unsymmetrische Verbreiterung entstehenden Messungsfehler nicht sehr groß sein können. Denn angenommen, eine Linie der Gruppe e habe eine Intensitätsverteilung, wie sie die Kurve in Fig. 1 darstellt, so würde bei kurzer Belichtung die Platte zwischen α und β geschwärzt, und die Mitte der Linie läge nur wenig links vom Maximum c bei μ. Bei langer Belichtung dagegen erschiene eine breite Linie zwischen

a und b, deren Mitte m weiter links von c und μ sich befände. Wenn man also beim Messen einer solchen unsymmetrischen Linie statt des Maximums die Mitte einstellt oder eine Stelle zwischen diesen beiden, so muß auch die Belichtungszeit eine scheinbare Verschiebung verursachen. Da dies nicht der Fall ist, dürfte auch der Messungsfehler nicht so groß sein, daß dadurch Differenzen von 0,02 bis 0,03 A.-E. sich erklären ließen.

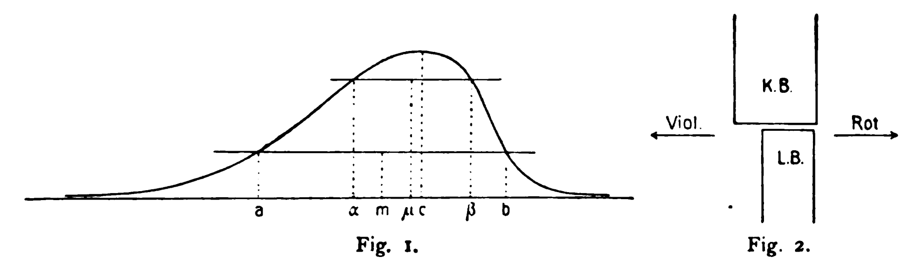


Fig. 1. Fig. 2.

Ich habe auch die Wellenlängen der Ränder einiger Linien der Gruppe e im Spektrum des kurzen und des langen Bogens zu messen versucht*). Dabei zeigte sich, daß die Ränder etwa so übereinanderliegen wie Figur 2 andeutet. Es kann also ebensogut unsymmetrische Verbreiterung wie wirkliche Verschiebung vorliegen.

Eine Entscheidung unserer Frage ist auf diese Weise nicht möglich, ganz abgesehen von der Ungenauigkeit solcher Messungen.

Mag übrigens die Verschiebung real sein oder nicht, jedenfalls wird man sie in der spektroskopischen Praxis berücksichtigen müssen. Insbesondere sind die veränderlichen Linien aus der Reihe der Normalen auszuschließen. Für die Gruppe e ist dies bei der letzten Tagung der Union für Sonnenforschung (Bonn 1913) beschlossen worden; dagegen sind die d-Linien, die St. John und Ware für ungeeignet erklären, als Normale zugelassen. Mir scheint, daß diese Linien noch manche Schwierigkeiten und Unstimmigkeiten verursachen werden. Denn selbst wenn die von der Solar Union für den Eisenbogen gegebenen Vorschriften[20]) immer genau befolgt werden, dürften dennoch die Verschiedenheiten im Brennen des Bogens hinreichen, um Verschiebungen zu veranlassen, die nicht vernachlässigt werden können. Im Grüngelb müßten die Normalen der Gruppe d durch Linien eines anderen Elementes ersetzt werden, da es an guten Eisenlinien fehlt; ohnedies muß ja die Lücke im Gelb des Eisenspektrums durch fremde Normale ausgefüllt werden.

*) Zahlenangaben S. 25 der Dissertation.

Auch in anderen Teilen des Spektrums sind viele Linien für die Normalenmessung zu verwerfen; so auch im Ultraviolett, wie sich im folgenden zeigen wird.

b) Untersuchung im Ultraviolett.
(Von λ 2400 bis λ 3330.)

Bei der Bestimmung von Normalen zweiter Ordnung mit Interferometern haben sich, wie in der Einleitung zu dieser Arbeit schon erwähnt wurde, zwischen den von Fabry und Buisson einerseits und von Eversheim andererseits gefundenen Werten im Ultraviolett auffallende Differenzen (über 0,03 A.-E.) ergeben. Das Ziel meiner Messungen in diesem Spektralbereich war daher, festzustellen, ob auch hier bei einzelnen Linien solche Verschiebungen vorkommen, wie sie im Grüngelb sich herausgestellt hatten. Diese Vermutung hat sich in der Tat bestätigt. Auch im Ultraviolett findet sich eine beträchtliche Anzahl von Linien, die unter gewissen Bedingungen sich verbreitern und unscharf werden. Und gerade diese unscharfen Linien sind es wieder, die ihre Lage im Spektrum zu ändern scheinen, indem sie sich teils nach längeren, teils nach kürzeren Wellenlängen verschieben, wenn man die Stromstärke steigert oder von der Mitte eines langen Bogens zu den Elektroden oder zum kurzen Bogen übergeht. Scharfe Linien dagegen behalten bei diesen Änderungen ihre Lage bei.

Die folgenden Tabellen geben im einzelnen hierüber Aufschluß. Aus der großen Menge von Linien habe ich zur Messung eine Anzahl herausgegriffen, teils willkürlich, teils mit Bedacht. Die schwächsten Linien habe ich überhaupt nicht berücksichtigt; sie kommen ja als Normale nicht in Betracht. Doch finden sich in den Tabellen einige Linien, die nur unter gewissen Umständen, z. B. in der Mitte des langen Bogens, geringe Intensität haben. Vor allem wurden außer scharfen Linien auch solche gemessen, die durch Unschärfe oder Mangel an Symmetrie verdächtig erschienen. Als Bezugslinien wurden die von Fabry und Buisson[5]) interferometrisch bestimmten Normalen benutzt, außerdem noch eine Linie (λ 2487,069) aus der Burnsschen Liste.[7]) In den Tabellen sind sie durch * markiert.

Zunächst soll der Bereich von λ 2400 bis λ 2900 besprochen werden. Tabelle 5 enthält links die im Spektrum der Mitte eines kurzen (3—4 mm) und eines langen Bogens (ca. 15 mm) gemessenen Wellenlängen nebst den Differenzen. Die Bedeutung der Abkürzungen ist an früherer Stelle (S. 232) schon mitgeteilt. Der mittlere

Tabelle 5.

Kurzer Bogen	Langer Bogen	Δ	14 Ampère	3 Ampère	Δ	Kathode	Anode	Δ
(5 Ampère,	220 Volt)		(Bogenlänge 3–4 mm;	150 Volt)		(5 Ampère,	220 Volt)	
*2413,310 r	* 310	±0,000	*2413,310	*310	±0,000	*2413,310 r	*310	±0,000
29,878 u	878	0	29,884 u	874	+ 10	29,882 u	875	+ 7
38,187 r	189	− 2	38,186 r	183	+ 3	38,186	185	+ 1
43,878 r	880	− 2	43,875 r	874	+ 1	43,874 r	874	0
47,718 r	716	+ 2	47,714 r	711 r	+ 3	47,714 r	713 r	+ 1
53,481 r	481	0	53,478 r	478	0	53,477 r	477	0
57,604 r	602	+ 2	57,601 r	602 r	− 1	57,601 r	599	+ 2
63,735	737	− 2	63,734 r	736	− 2	63,733	731	+ 2
68,885 r	885	0	68,885 r	883 r	+ 2	68,882 r	881	+ 1
74,819 r	819	0	74,820 r	821 r	− 1	74,818 r	817	+ 1
83,537 r	534	+ 3	83,536 r	536	0	83,537 r	535	+ 2
84,193 r	189 r	+ 4	84,190 r	189 r	+ 1	84,189 r	193 r	− 4
86,696 r	695	+ 1	86,696 r	695	+ 1	86,693 r	695	− 2
* 87,069 r	* 069	0	* 87,069 r	*069	0	* 87,069	*069	0
—	—	—	88,950 ru	951	− 1	—	—	—
—	—	—	91,994 u	990 u	+ 4	—	—	—
94,007	003	+ 4	94,003 r	004	− 1	94,007	003	+ 4
98,905	903	+ 2	98,903	905	− 2	98,904	905	− 1
2503,070	067	+ 3	—	—	—	2503,074 u	066	+ 8
07,907 r	906	+ 1	2507,905 r	904	+ 1	07,904 r	905	− 1
10,843 r	842 r	+ 1	10,843 r	842 r	+ 1	10,842 r	843 r	− 1
12,370 r	370	0	12,368 r	368 r	0	12,371 r	371	0
17,134	134	0	17,131	131	0	—	—	—
17,669 r	671	− 2	17,666 r	668	− 2	17,670 r	668	+ 2
19,638 r	637	+ 1	19,633 r	635	− 2	19,636 r	635	+ 1
23,670 r	669	+ 1	23,667 r	667	0	23,668	667	+ 1
24,304 r	301 r	+ 3	24,297 r	299 r	− 2	24,301 r	303 r	− 2
29,145 r	141 r	+ 4	29,143 r	143 r	0	29,144	142	+ 2
33,815 u	810	+ 5	33,811 ru	809	+ 2	33,811 ru	810 u	+ 1
35,615 r	613 r	+ 2	35,614 r	612 r	+ 2	35,614 r	613 r	+ 1
42,111 r	110	+ 1	42,108 r	106	+ 2	42,109 r	106	+ 3
44,718 ru	717 u	+ 1	44,716 ru	718 u	− 2	—	—	—
45,988 r	987 r	+ 1	45,987 r	987 r	0	45,986 r	987	− 1
46,904 u	882	+ 22	46,888 ru	886 u	+ 2	46,908 u	887 u	+ 21
51,106 (u)	103	+ 3	51,101 ru	101	0	51,111 u	102	+ 9
53,194	198	− 4	53,196	192	+ 4	53,195	192	+ 3
* 62,541 r	* 541	0	* 62,541 r	*541	0	* 62,541	*541	0
63,485	483	+ 2	—	—	—	—	—	—
66,921	919	+ 2	66,920	917	+ 3	66,919	917	+ 2
70,536	533	+ 3	70,534	529	+ 5	70,534	535	− 1
75,762 u	752	+ 10	75,753 ru	752 (u)	+ 1	75,761 u	748	+ 13
76,696 r	696	0	76,694 r	694 r	0	76,694 r	694	0
82,328 u	302	+ 26	82,305 ru	309 (u)	− 4	82,329 u	310	+ 19
82,591	591	0	82,587	589	− 2	82,591	588	+ 3
84,542 r	542	0	84,542 r	539 r	+ 3	84,543 r	542 r	+ 1
87,999 ru	88,004	− 5	88,003 ru	006 u	− 3	88,029 u	011 (u)	+ 18
91,550	550	0	91,549	548	+ 1	91,551	548	+ 3
93,728	729	− 1	93,727	728	− 1	93,727	729	− 2
98,375 r	375 r	0	98,374 r	375	− 1	98,373 r	372 r	+ 1
2606,832 r	833	− 1	2606,833 r	830	+ 3	2606,830 r	830	0
—	—	—	07,091 r	091	0	—	—	—
08,580 u	583	− 3	—	—	—	—	—	—
11,880 r	878 r	+ 2	11,879 r	879	0	11,877 r	875 r	+ 2

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Kurzer Bogen	Langer Bogen	Δ	14 Ampère	3 Ampère	Δ	Kathode	Anode	Δ
(5 Ampère, 220 Volt)			(Bogenlänge 3–4 mm; 150 Volt)			(5 Ampère, 220 Volt)		
2618,021 r	024	−0,003	2618,022 r	019	+0,003	2618,020 r	021	−0,001
21,675	675	0	21,673 r	673	0	21,673	671	+ 2
23,539 r	539	0	23,538 r	535	+ 3	23,538 r	535	+ 3
* 28,296 r	* 296	0	* 28,296 r	*296	0	* 28,296 r	*296	0
31,323 r	327 r	− 4	31,323 r	324	− 1	31,324 r	327	− 3
35,812 r	814	− 2	35,811 r	811	0	35,812 r	812	0
41,649	651	− 2	41,649 r	648	+ 1	41,650	648	+ 2
43,999 r	44,002	− 3	44,001 r	001	0	44,001 r	002	− 1
47,565	563	+ 2	47,562 r	560	+ 2	47,562	561	+ 1
51,710	713	− 3	51,709	707	+ 2	51,709	708	+ 1
56,149	149	0	56,149	147	+ 2	56,150	150	0
62,061	060	+ 1	62,060	058	+ 2	62,061	061	0
66,814	816	− 2	66,814 r	815	− 1	66,813 r	815	− 2
69,497	496	+ 1	69,499	493	+ 6	69,495	495	0
—	—	—	73,215	213	+ 2	—	—	—
79,065	062	+ 3	79,060 r	061 r	− 1	79,062 r	063	− 1
—	—	—	80,453	452	+ 1	80,455	455	0
81,587 u	589 s	− 2	81,584 U.	593 us	− 9	81,584 u	590 s	− 6
89,211 r	213	− 2	89,212	211	+ 1	89,211 r	210	+ 1
94,537 u	539 s	− 2	94,523 u	530 u	− 7	—	—	—
95,991 u	992 u	− 1	—	—	—	95,990 u	992 u	− 2
96,282 u	286 u	− 4	96,283 u	281 u	+ 2	96,283 u	283 u	0
99,104 r	107	− 3	99,105	103	+ 2	99,105 r	107	− 2
2706,581 r	583	− 2	2706,581 r	584	− 3	2706,581 r	581	0
08,572	573	− 1	08,572	571	+ 1	08,572	569	+ 3
11,654 r	655	− 1	11,654 r	657	− 3	11,653 r	655	− 2
14,414	414	0	14,413	414	− 1	14,414	412	+ 2
19,030 r	029 r	+ 1	19,028 r	029 r	− 1	19,028 r	028 r	0
20,903 r	905 r	− 2	20,903 r	905 r	− 2	20,903 r	902 r	+ 1
23,579 r	578 r	+ 1	23,577 r	579 r	− 2	23,578 r	578 r	0
27,540	541	− 1	27,539	542	− 3	27,539	540	− 1
30,737	736	+ 1	30,737	738	− 1	30,737	736	+ 1
33,583 r	581 r	+ 2	33,582 r	583 r	− 1	33,582 r	581 r	+ 1
34,278 u	271 u	+ 7	34,283 u	272	+ 11	34,276 u	268 u	+ 8
35,621 u	609	+ 12	35,626 u	613	+ 13	35,618 u	606 u	+ 12
* 39,550	* 550	0	* 39,550 r	*550	0	* 39,550 r	*550	0
44,072	071	+ 1	44,072 r	071 r	+ 1	44,071 r	069	+ 2
49,489	491	− 2	49,490	487	+ 3	49,488	487	+ 1
50,883 u	874	+ 9	50,875 ru	876	− 1	50,886 u	870 u	+ 16
54,036 r	038	− 2	54,034 r	034	0	54,034	033	+ 1
56,333	330	+ 3	56,331 r	330 r	+ 1	56,330	329	+ 1
59,816	818	− 2	59,816	814	+ 2	59,816	817	− 1
64,334 u	327	+ 7	64,343 u	327	+ 16	64,336 u	327	+ 9
—	—	—	68,119 u	104 s	+ 15	—	—	—
—	—	—	68,439 u	427 s	+ 12	—	—	—
72,113 r	109	+ 4	72,112 r	112 r	0	72,112 r	109	+ 3
74,733	730	+ 3	74,729	730	− 1	74,732	731	+ 1
78,220 r	220	0	78,220 r	219	+ 1	78,220 r	218	+ 2
83,690	691	− 1	83,691 r	692	− 1	83,691	689	+ 2
88,106 r	104	+ 2	88,106 r	104 r	+ 2	88,105 r	104 r	+ 1
—	—	—	89,473 u	479	− 6	—	—	—
—	—	—	91,465 u	458 s	+ 7	—	—	—
94,816 r	815	+ 1	94,818 r	816	+ 2	94,815 r	811 r	+ 4

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Kurzer Bogen (5 Ampère,	Langer Bogen 220 Volt)	Δ	14 Ampère (Bogenlänge 3–4 mm;	3 Ampère 150 Volt)	Δ	Kathode (5 Ampère,	Anode 220 Volt)	Δ
2797,776 r	775	+0,001	2797,775 r	777	−0,002	2797,774 r	776	−0,002
2801,082 r	078	+ 4	2801,083 r	080	+ 3	2801,081 r	078	+ 3
04,519 r	521	− 2	04,522 r	521	+ 1	04,523 r	519	− 4
06,984 r	985	− 1	06,986	986	0	06,984 r	985	− 1
* 13,290 r	* 290	0	* 13,290 r	*290	0	* 13,290 r	*290	0
17,509	508	+ 1	17,509	508	+ 1	17,508	508	0
23,279 r	280	− 1	23,278 r	279	− 1	23,279 r	278	+ 1
28,812	811	+ 1	28,811	810	+ 1	28,811	812	− 1
32,439 r	438	+ 1	32,438 r	439	− 1	32,438 r	439	− 1
38,121 r	124	− 3	38,122 r	122	0	38,124 r	121	+ 3
43,635 r	636	− 1	43,632 r	636	− 4	43,634 r	634	0
48,718	721	− 3	48,718	718	0	48,718	717	+ 1
* 51,800 r	* 800	0	* 51,800 r	*800	0	* 51,800	*800	0
58,899	898	+ 1	58,902	898	+ 4	58,900	898	+ 2
63,434	434	0	63,435	434	+ 1	63,428	432	− 4
63,868 r	867	+ 1	63,865 r	867	− 2	63,867 r	866	+ 1
69,313	311	+ 1	69,311 r	311 r	0	69,314 r	314	0
72,338	338	0	72,339	336	+ 3	72,340	341	− 1
* 74,176	176	0	* 74,176 r	*176	0	* 74,176 r	*176	0

Teil der Tabelle bezieht sich auf die mit verschiedenen Stromstärken gewonnenen Aufnahmen, während sich rechts die Messungen im negativen und positiven Spektrum finden. Die miteinander verglichenen Spektra waren stets auf eine Platte zusammen photographiert.

Das Aussehen der unter ungleichen Bedingungen erhaltenen Aufnahmen weist im Ultraviolett viel auffallendere Unterschiede auf als im Gebiete größerer Wellenlängen, und zwar hauptsächlich wegen der vielen Umkehrungen, die in der Nähe der Kathode und demnach auch im kurzen Bogen auftreten, zumal bei hoher Stromstärke. Die Aufnahmen der beiden Polflammen können so ungleich ausfallen, daß man beim ersten Anblick Spektra verschiedener Elemente vor Augen zu haben glaubt. Manche Linien erscheinen an einem Pole stark, während sie an dem anderen gar nicht oder nur mit geringer Intensität vorhanden sind.

Was nun die Messungen selbst angeht, so liegen, wie die Tabelle zeigt, die Abweichungen bei scharfen Linien innerhalb der Fehlergrenzen. Bei manchen (nicht allen!) unscharfen Linien dagegen kommen größere, zum Teil beträchtliche Differenzen vor (bis 0,026 A.-E.), und zwar sind diese meistens positiv, d. h. die betreffenden Linien verhalten sich wie die der Gruppe d.

Obwohl nun die Verschiebungen zum Teil von derselben Größe

sind wie im Grüngelb, möchte ich doch die Frage nach der Realität derselben hier nicht in demselben Sinne beantworten. Vielmehr halte ich es im vorliegenden Falle viel eher für möglich, daß die Abweichungen ganz oder zum größten Teil auf Messungsfehlern beruhen. Viele der veränderlichen Linien im Ultraviolett sind nämlich noch unschärfer als die d- und e-Linien des grüngelben Bereiches; vor allem sind sie nicht so gut definiert wie diese, so daß man oft im Zweifel ist, wo man einstellen soll.

Diese Eigentümlichkeit läßt sich vielleicht erklären durch die Neigung zur Selbstumkehrung. Diese braucht ja nicht immer so weit zu gehen, daß ein deutlicher Absorptionsstreifen entsteht; vielmehr wird der Fall eintreten können, daß durch die Absorption das Maximum der Intensitätskurve nur abgeflacht oder muldenartig vertieft wird. Ist die ursprüngliche Linie unsymmetrisch, so

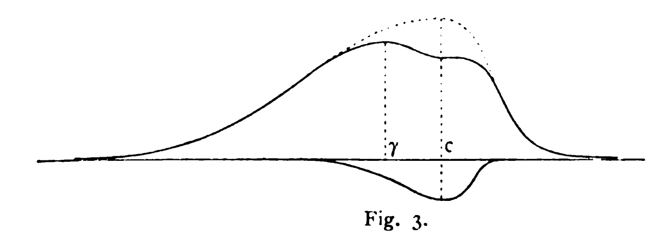


Fig. 3.

kann eine Intensitätsverteilung eintreten, wie sie in Figur 3 dargestellt ist; man wird statt bei c bei γ einstellen, und es können dadurch viel größere Abweichungen entstehen als bei einfachen unsymmetrischen Linien.

Diese Verhältnisse konnte ich in einigen Fällen in der Tat beobachten. Auf den mit starkem Strom aufgenommenen Spektrogrammen war bei einzelnen unscharfen Linien der Absorptionsstreifen zu erkennen, bei manchen ganz deutlich, bei anderen nur eben angedeutet. Stellte ich auf diesen Streifen ein, so stimmte die Messung vollkommen überein mit der des bei schwachem Strom photographierten Spektrums. Die auf diese Weise gemessenen Linien sind in der Tabelle mit ru bezeichnet. Zu ihnen gehört z. B. die Linie λ 2582,3; während sie im kurzen Bogen und am negativen Pol relative Verschiebungen von + 0,026 bzw. + 0,019 A.-E. aufweist, beträgt die Differenz ihrer Wellenlängen bei verschiedener Stromstärke nur — 0,004 A.-E., weil eben in dem mit 14 Amp. erhaltenen Spektrum die Umkehrung deutlich zu erkennen ist.

Ein strenger Beweis für die Konstanz der Wellenlängen ist diese Beobachtung allerdings nicht; denn der Absorptionsstreifen entspricht ja dem weniger heißen und weniger dichten Mantel des Bogens, und es ist plausibel, daß hier ähnliche Verhältnisse walten wie bei geringer Stromstärke oder in der Mitte des langen Bogens.

Immerhin bleibt es sehr wohl möglich, daß die gemessenen Verschiebungen nur vorgetäuscht sind. Dafür spricht vielleicht auch der Umstand, daß bei einer ganzen Anzahl unscharfer Linien nach Ausweis der Tabelle gar keine Veränderlichkeit gefunden wurde, während im Grüngelb keine unscharfe Linie zu liegen scheint, deren Wellenlänge bei Änderung der Bogenlänge oder Stromstärke konstant bleibt*).

Beim Überblicken der Tabelle 5 wird man bemerkt haben, daß die Differenzen der scharfen Linien in manchen Intervallen einen geringen systematischen Gang haben. Dies ist erklärlich, da ich ja die beim Einstellen der Normalen gemachten Fehler nicht ausgeglichen habe. Die Abweichungen zwischen den auf verschiedenen Platten gemessenen Linien (also zwischen den Zahlen der drei Teile der Tabelle) müssen teils demselben Umstande, teils Unterschieden in der Dispersion zugeschrieben werden (s. S. 228).

Im Bereich von λ 2900 bis λ 3330 hatte ich, wie früher schon erwähnt, auf jede Platte nur ein Spektrum aufgenommen; es konnte daher nur über kleinere Strecken linear interpoliert werden, und ich mußte somit alle Normalen zweiter Ordnung als Anschlußlinien benutzen. Zwei derselben (λ 3175,4 und λ 3225,8) gaben jedoch, da sie unter Umständen unscharf werden, zu Messungsfehlern Anlaß. Dies konnte sich bei meinen Messungen natürlich nur dadurch bemerkbar machen, daß bei den scharfen Linien in der Nähe dieser Normalen systematische Differenzen auftraten. Tabelle 6 enthält dafür Beispiele. Zwischen je zwei der acht Zahlenreihen stehen die Differenzen derselben. Bei einigen der unscharfen Linien zeigen sich wieder größere Unterschiede, die aber nicht solche Beträge erreichen, wie in dem oben besprochenen Gebiete; sie dürften wohl zum größten Teil Messungsfehler sein. Die eben erwähnten systematischen Abweichungen zwischen scharfen Linien finden sich z. B. in

*) Nicht deutlich ist die Verschiebung nur bei der übrigens schwachen Linie λ 5598,3 (s. Tab. 1, Kol. 8).

Tabelle 6.

1		2		3		4		5		6		7		8
Kurzer Bogen 5 Ampere 220 Volt	←→	Kurzer Bogen 10 Amp. 220 Volt	←→	Langer Bogen 9 Amp. 220 Volt		Kurzer Bogen 10 Amp. 90 Volt	←→	Kurzer Bogen 9 Amp. 440 Volt	←→	Langer Bogen 9 Amp. 440 Volt		Anode 8 Amp. 440 Volt	←→	Kathode 8 Amp. 440 Volt
*2912,157 r														
20,693	±0,000	693	−0,003	690	+0,002	692	+0,000	692	±0,000	692	+0,001	693	−0,001	692
29,012 r	+1	013	−3	010	+1	011	−1	010	0	010	+3	013	−2	011
29,121 u	+4	125 u	−8	117 (u)	+4	121 u	+3	124 u	−6	118	+2	120 u	+3	123 u
37,815 U	+6	821 U	−11	810 u	+3	813 U	−4	809 U	+3	812 u	+3	815 u	+1	816 U
* 41,347 r														
50,258 U	−1	257 U	−7	250 u	+5	255 U	+3	258 U	−7	251 u	0	251 u	+1	252 U
57,368 r	+1	369 r	+2	371 r	−1	370 r	+2	372 r	−1	371 r	−2	369	−1	368 r
57,489	+2	491	0	491	+1	492	−2	490	0	490	+1	491	−4	487
65,257 r	0	257 r	+2	259 r	+2	261 r	−1	260 r	−1	259 r	−2	257	+1	258 r
72,278 (u)	0	278 u	+2	280	0	280 u	0	280 u	+1	281	−4	277 s	+3	280 u
73,136 r	+1	137 r	−1	136 r	+2	138 r	+1	139 r	−2	137 r	0	137 r	−1	136 r
73,238 r	−1	237 r	+1	238 r	0	238 r	+2	240 r	−3	237 r	+4	241 r	−3	238 r
* 87,293														
91,654 u	+7	661 u	−13	648	+14	662 u	−2	660 u	−19	641	+2	643	+16	659 u
99,515 r	0	515 r	+2	517 r	−1	516 r	+2	518 r	−2	516 u	0	516	+1	517 r
3008,141 r	+1	142 r	0	142 r	+1	143 r	+2	145 r	−4	141 r	+2	143 r	−1	142 r
15,923	+2	925	−1	924	+1	925	0	925	0	925	+1	926 s	+1	927
24,035 r	−1	034 r	+3	037 r	0	037 r	−2	035 r	−1	034 r	+2	036	−1	035 r
* 30,152														
31,217	+1	218	−1	217	+1	218	−1	217	0	217	+1	218	0	218
31,643	−1	642	−3	639	+1	640	−2	638 r	+4	642	−1	641	−2	639 r
37,394 r	+1	395 r	0	395 r	−2	393 r	+3	396 r	−3	393 r	−1	392 r	+1	393 r
39,321	+3	324	0	324 s	−1	323	+3	326	−5	321 s	+2	323	+1	324 s
40,431	−1	430 r	−1	429	+2	431 r	−3	428 r	+4	432	0	432	+1	433 r
41,642	−1	641	+1	642	−4	638	+1	639	+5	644	0	644	−2	642
42,029	−1	028	−3	025	+2	027	+1	028	0	028	−4	024	+1	025
45,084	−1	083	−2	081	+1	082	0	082	+2	084	−3	081	+4	085
47,611 r	0	611 r	−4	607 r	+2	609 r	0	609 r	+1	610 r	0	610 r	0	610 r
50,821	0	821	+1	822	−1	821	−2	819	0	819	+1	820	+1	821
53,072	0	072	−1	071	0	071	−1	070	+2	072	−2	070	+3	073
55,268	+1	269	−5	264	+2	266	−1	265	+2	267	0	267	+2	269
57,151 r	+1	452 r	−2	450 r	+3	453 r	0	453 r	−2	451 r	0	451	0	451 r

59,091 r		0	091 r	+	1	092 r	−	2	090 r	+	3	093 r	−	2	091 r		0	091 r	+	1	092 r
60,988	+	1	989	−	3	986	+	1	987	+	3	990		0	990	−	1	989		0	989
63,935	+	1	936	−	2	934	+	2	936	+	1	937	+	1	938 s	+	1	939 s	−	2	937
67,248 r	+	1	249 r		0	249		0	249 r	+	2	251 r	+	1	252	−	3	249		0	249 r
68,178	−	1	177	−	1	176		0	176	+	3	179	+	1	180	−	2	178		0	178
74,443	+	2	445	−	5	440 s	+	3	443	+	2	445	−	4	441 s	−	1	440	+	3	443
* 75,725																					
83,743 r	+	1	744 r	+	2	746	−	2	744 r	+	1	745 r		0	745		0	745		0	745 r
91,582 r	−	2	580 r	+	1	581	−	3	578 r		0	578 r	+	2	580	+	1	581	−	4	577 r
98,192		0	192	−	2	190	+	2	192	−	1	191		0	191		0	191	−	1	190
3100,303 r		0	303 r	+	5	308	−	1	307 r	−	3	304 r	+	2	306	+	1	307	−	4	303 r
01,878	+	2	880		0	880		0	880		0	880	−	2	878	−	2	876	+	3	879
12,076	+	2	078	−	2	076	+	2	078		0	078	−	2	076 s	−	2	074 s	+	4	078
16,632	+	1	633	−	1	632		0	632	+	2	634	−	2	632	+	1	633	−	1	632
20,434		0	434	+	1	435	−	2	433		0	433	+	3	436	−	3	433	+	1	434
* 25,661 (r)																					
29,331	+	1	332	+	2	334	−	1	333	−	1	332	+	3	335	−	5	330 s	+	3	333
34,108	+	4	112	−	3	109	+	1	110	−	1	109	−	1	108	−	1	107	+	4	111
42,889	−	1	888	+	2	890		0	890		0	890	−	2	888	+	3	891		0	891
51,343 u_v	+	6	349 u	−	1	348	−	2	346 u		0	346 u	+	2	348	+	1	349	−	7	342 u
54,204	−	4	200			zu schwach			204	+	2	206	−	2	204 s	+	1	205		0	205 s
61,374 u	−	1	373 u	+	3	376	−	2	374 u	+	2	376 u	−	4	372	+	2	374 s	+	1	375 u
66,441	+	1	442	−	1	441	+	4	445	−	1	444	−	7	437	+	3	440	−	1	439
71,357	−	2	355		0	355	+	2	357	+	2	359	−	8	351	+	2	353	+	2	355
* 75,447 u																					
80,218 u	−	2	216 u	+	8	224 (u)	−	8	216 u	+	1	217 u	+	6	223	+	1	224	−	9	215 u
84,897	+	4	901	−	3	898	+	3	901		0	901	−	4	897		0	897	+	3	900
90,818	+	1	819	−	3	816	+	4	820	+	1	821	−	4	817 s	+	1	818 s	+	3	821
91,660	+	3	663	−	1	662 s	−	2	660	+	3	663	−	1	662 s	+	1	663 s	+	1	664
99,520 u	+	2	522 u		0	522	−	3	519 u		0	519 u	+	4	523		0	523	−	3	520 u
3202,557	+	6	563	−	6	557 s	+	3	560	+	3	563	−	5	558 s	+	2	560 s	+	1	561
05,389 u		0	389 u	+	5	394	−	10	384 u	+	4	388 u	+	9	397	+	2	399	−	12	387 u
13,318	+	3	321	−	8	313	+	5	318	+	3	321	−	6	315	+	1	316	+	3	319
* 25,790 bu (r)																					
33,056	+	2	058	−	5	053	+	4	057	−	2	055	+	1	056	+	3	059	−	2	057
57,595	−	3	592	+	4	596	−	3	593	−	1	592	+	4	596		0	596	−	4	592
* 71,003 b																					
84,588	−	2	586	+	3	589	+	2	591	−	4	587	+	4	591	−	3	588	+	1	589
98,130	−	2	128	+	3	131		0	131	−	4	127	+	5	132		0	132	−	1	131
3314,744	+	2	746	−	2	744		0	744	−	1	743		0	743	+	2	745	−	1	744
* 23,739																					

der Nachbarschaft der Normalen λ 3175,4 zwischen Kolonne 5 und 6. Messe ich dieses Intervall zwischen scharfen Bezugslinien, so finden sich die in Tabelle 6a mitgeteilten Werte; die scharfen Linien stimmen jetzt überein. Ebenso verhält es sich bei der Linie λ 3213,3 zwischen Kolonne 2 und 3 sowie zwischen 5 und 6. Bei Interpolation zwischen scharfen Linien erhielt ich für Kolonne 5 und 6 die Werte 3213,321 bzw. 3213,318, also eine Differenz von — 0,003 A.-E.; für die Reihen 2 und 3 fand sich (als Mittel aus je 8 Messungen; vgl. Tabelle 6b) der gemeinsame Wert 3213,320, also gar keine Differenz.

In dem Bezirk um λ 3200 findet sich eine große Anzahl (über 40) unscharfer Linien, von denen in Tabelle 6 nur wenige enthalten sind. Ich habe jedoch auf zwei Platten, im Spektrum des kurzen und langen Bogens, die meisten dieser Linien gemessen, und zwar im Anschluß an zwei scharfe Linien, deren Wellenlängen ich der Liste von Burns[7]) entnahm. Da die Messungen sich über ein Intervall von 12 cm erstreckten, konnten die durch lineare Interpolation erhaltenen Werte nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Ich habe daher, um den etwa vorhandenen Unterschied in der Dispersion der beiden Platten erkennen und eliminieren zu können, möglichst viele scharfe Linien mitgemessen und die Differenzen derselben graphisch durch eine flache Kurve ausgeglichen, deren höchste Ordinate nur 0,002 A.-E. betrug. Mittels dieser Kurve wurden dann die für den kurzen Bogen gefundenen Werte sämtlicher Linien korrigiert, während die Wellenlängen aus dem Spektrum des langen Bogens ungeändert blieben. Die so reduzierten Zahlen enthält Tabelle 7. Die größte Abweichung bei einer scharfen Linie ist — 0,004 A.-E. Die Differenzen der unscharfen Linien bewegen sich zwischen — 0,016 und + 0,023 A.-E. und sind vorwiegend negativ (wie bei Gruppe e). Auch hier dürften aus den oben (S. 244) angeführten Gründen die größeren Verschiebungen durch unvermeidliche Messungsfehler vorgetäuscht oder doch wenigstens stark übertrieben sein.

Die Druckverschiebung ist in dem von mir untersuchten ultravioletten Bereiche nur für 20 Linien gemessen worden[19]), so daß sich eine Vergleichung schon deshalb kaum lohnt. Zudem sind die Beträge der Verschiebungen minimal; die größte beträgt (umgerechnet auf 1 Atmosphäre Überdruck) 0,004 A.-E.

Tabelle 6a.

Kolonne 5	6	Δ
*3166,440		
71,356	356	±0,000
75,443 u	451	+ 8
78,008 u	017	+ 9
78,968	967	− 1
80,219 u	229	+ 10
80,762	764	+ 2
81,528	528	0
* 84,903		

Tabelle 6b.

Kolonne 2	3
3213,323	318
320	319
321	319
320	317
319	319
319	318
318	323
323	325
Mittel: 320	320

Tabelle 7.

Kurzer Bogen	Langer Bogen	Δ	Kurzer Bogen	Langer Bogen	Δ
*3129,334			3202,555 s	556	− 1
34,110	109	+0,001	05,381 u,r	397	− 16
42,440 su	449 s	− 9	08,480 su,r	474	+ 6
42,888	888	0	09,332 su,r	309	+ 23
43,984 u	985	− 1	10,239 u	234	+ 5
51,338 u	346	− 8	10,824 u	831	− 7
53,213 u	204	+ 9	11,692 u	684	+ 8
56,264 su	270 s	− 6	11,989 u	992	− 3
57,042 u	039	+ 3	13,317	313	− 4
57,872 u	883	− 11	14,397	399	− 2
60,645 u	656	− 11	15,933 u	941	− 8
61,371 s	371 s	0	17,383 u	384	− 1
61,943 u	948	− 5	19,569 u	585	− 16
66,439	442	− 3	19,810 u	808	+ 2
71,350	350	0	22,066 ru	069	− 3
75,440 u	443	− 3	25,788 ru	790	− 2
78,002 u	010	− 8	28,263 (u)	257	+ 6
78,960 s	961 s	− 1	29,127	127	0
80,209 u	222	− 13	29,996	999	− 3
80,755	755	0	30,201 u	208	− 7
81,520	519	+ 1	30,973 u	973	0
84,895	893	+ 2	33,058	059	− 1
88,582 su	571	+ 11	33,971 u	977	− 6
88,829 u	827	+ 2	34,622	621	+ 1
90,650 s	649 s	+ 1	36,231 (r)	230	+ 1
90,817 s	817 s	0	39,451 u	447	+ 4
91,657	658	− 1	44,179 u	193	− 14
92,795 u	803	− 8	46,492 s	492 s	0
99,514 u	522	− 8	* 46,973		
3200,475 u	473	+ 2			

IV. Vorschläge für die Normalenbestimmung.

Bezüglich der Auswahl der Normalen im Grüngelb habe ich mich an früherer Stelle (S. 239) schon geäußert.

Im Ultraviolett wird man die „veränderlichen“ Linien um so

Tabelle 8.
Linien, die zu Normalen nicht geeignet sind.

2461,0	2892,485	3132,514[3]	3192,806	3228,915
88,9	98,351	36,4	93,3[6]	29,389
2533,8	2901,919	38,5	94,422	29,9
44,716	19,849	39,908	96,147	30,210
46,9	28,0	40,385	97,00	30,976
47,0	37,809	42,445	99,526	33,976
75,7	40,592	43,982	3200,484	39,449
82,3	45,070	44,488	01,1	41,1
88,010 N[1]	50,250	50,301	02,0	42,6
91,264	59,7	51,341	03,8	43,406
2608,584	60,6	53,208[4]	05,396	44,186
34,782	91,648	54,510	07,00	45,8
61,317 Paar?	3012,456	56,269	08,484	51,238
62,320	48,466	57,037[4]	09,328	52,440
64,042[2]	77,7	57,877[4]	10,245[7]	56,701
75,287	80,118	60,200	10,834	61,332
81,591	93,888	60,650	11,494	62,009
82,218	94,9	61,945	11,693	71,003 N[11]
83,948	3102,871	62,4	11,872	74,452
84,073	08,0	67,9[5]	12,000	85,0
89,35	10,285	68,8 Paar	12,184	3307,711
94,544	10,844	75,447 N	12,436	20,800
95,542	13,6	77,0	14,0[8]	22,498
95,669	20,874	78,014	15,943	38,643
95,998	22,3	80,220	17,389	39,588
96,290	23,3	84,631	19,582	
2710,000	24,1	88,0	19,817	
11,469	26,172	88,586	22,070[9]	
40,1	29,0	88,837	25,790 N[10]	

[1]) Diese von Fabry und Buisson interferometrisch bestimmte Normale (N) ist am negativen Pol (demnach auch im kurzen Bogen) unscharf; an der Anode hat sie eine Begleitlinie λ 2587,96.

[2]) Dicht neben dieser Linie liegt ein schwächeres unscharfes Paar größerer Wellenlänge.

[3]) Scharfe Nebenlinie größerer Wellenlänge.

[4]) Unscharfe, schwächere Begleitlinie größerer Wellenlänge.

[5]) Komplex; nach Burns vielleicht Verunreinigung.

[6]) Begleitet von einer Umkehrlinie größerer Wellenlänge. Burns hat dieses Paar nicht richtig gedeutet.

[7]) „Rote" Komponente eines Paares?

[8]) Paar (von Burns als Einzellinie gemessen).

[9]) Unsymmetrische Umkehrlinie, wohl kein Paar, wie Burns für möglich hält.

[10]) Diese interferentiell gemessene Normale ist auf meinen Platten meistens umgekehrt, aber nicht immer deutlich; an der Anode und in der Mitte des langen Bogens erscheint sie nicht umgekehrt. Eversheim konnte keine brauchbaren Interferenzringe erzielen.

[11]) Diese von Fabry und Buisson bestimmte Normale ist nicht sehr unscharf, aber breit bei starkem Strom usw. — Burns findet eine Abweichung von + 0,010 A.-E. gegen die Interferometermessung von Fabry-Buisson, Eversheim (mit Interferometer) + 0,007 A.-E.

eher ausschließen können, als in diesem Gebiete an den meisten Stellen noch eine hinreichende Zahl brauchbarer Linien übrig bleibt. Es scheint nun ganz selbstverständlich zu sein, daß man weder bei interferometrischen noch bei Gittermessungen unscharfe Linien als Normale wählen wird. Doch ist zu bedenken, daß viele der „veränderlichen" Linien unter Umständen (z. B. in der Mitte des langen Bogens) verhältnismäßig scharf sind und demnach auch im Interferometer brauchbare Interferenzen geben können. Trotzdem sind solche Linien natürlich bei der Normalenbestimmung nach Möglichkeit zu umgehen, und es verlohnt sich vielleicht, eine Liste derselben aufzustellen.

Da meine Platten dazu geeignet waren, habe ich die in Betracht kommenden Linien aufgesucht und in Tabelle 8 zusammengestellt. Es finden sich darunter auch einige der von Fabry und Buisson gemessenen Normalen 2. Ordnung. Die Wellenlängen sind im Anschluß an die Messungen von Burns angegeben. Ganz schwache Linien sind nicht berücksichtigt. Manche der angeführten Linien bleiben auch in der Mitte des langen Bogens ziemlich unscharf. An einigen Stellen wird man aus Mangel an scharfen Linien vielleicht doch die eine oder andere der hier als ungeeignet bezeichneten als Normale annehmen müssen; zumal im Bereiche um λ 3200 wird sich dies kaum vermeiden lassen (vgl. Tabelle 7).

Was die Art des zu benutzenden Bogens betrifft, so sind darüber auf dem letzten Kongreß der Intern. Vereinigung für Sonnenforschung schon Vereinbarungen getroffen worden.[20]) Von einem Bogen von 6 mm Länge zwischen Eisenstäben von 7 mm Durchmesser soll der mittlere Teil (2 mm) benutzt werden; die Stromstärke soll im Bereiche kürzerer Wellenlängen ($<$ 4000 A.-E.) höchstens 4 Amp. betragen, für größere Wellenlängen 6 Amp.

Ob diese Bestimmungen geeignet sind, wird die Erfahrung zeigen müssen. Jedenfalls ist die Mitte des beschriebenen Bogens wohl stets von dichtem Elektrodendampf erfüllt. Mit dem mittleren Teile eines längeren Bogens würde man schmälere und schärfere Linien erzielen; doch sind in diesem Falle die Belichtungszeiten außerordentlich lang, wenigstens für den Bereich der größeren Wellenlängen (s. S. 225). Scharfe Linien erhält man auch, wenn man geringe Mengen Eisenfeilicht oder ein Stückchen Eisendraht im Kohlebogen verbrennt, ein Verfahren, das sehr zu empfehlen ist, wenn man das Spektrum des Eisens mit dem eines anderen Elementes (das man nicht in Stabform benutzen kann) gleichzeitig photo-

graphieren will, um eine gegenseitige Verschiebung der beiden Spektra sicher zu vermeiden.*) Auch für einen solchen Bogen sollte man eine Anzahl von Linien interferometrisch messen.

Im übrigen wird es am besten sein, daß man möglichst alle veränderlichen Linien aus der Reihe der Normalen ausschließt.

Literatur.

1) H. Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 173. 1911.

2) F. Goos, Wellenlängennormalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System, I: Von λ 4282--5324. Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 1. 1912.

3) F. Goos, Wellenlängennormalen..., II: Von λ 5328—6492. Zeitschr. f. wiss. Phot. **11.** 305. 1912.

4) Herr Prof. Eversheim hatte die Freundlichkeit, mir die Resultate dieser Messungen, die nicht veröffentlicht worden sind, mitzuteilen.

5) H. Buisson et Ch. Fabry, Mesure de longueurs d'onde pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques. Journ. de phys. IV. **7.** 169. 1908.

6) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Phot. **1.** 325. 1903.

7) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f wiss. Phot. **12.** 207. 1913.

8) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, I, S. 644.

9) F. Goos, Über die Dispersion und die Ausmessung von Konkavgitterspektrogrammen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 200. 1911.

10) H. Gale and W. Adams, An investigation of the spectra of iron and titanium under moderate pressures. Astrophys. Journ. **35.** 10. 1912.

11) H. Gale and W. Adams, On the pressure-shift of iron lines. Astrophys. Journ. **37.** 391. 1913.

12) Ch. St. John and L. Ware, Tertiary standards with the plane grating, I. Astrophys. Journ. **36.** 14. 1912.

13) Ch. St. John and L. Ware, Tertiary standards with the plane grating, II. Astrophys. Journ. **39.** 5. 1914.

14) E. Haschek u. H. Mache, Über den Druck im Funken. Wied. Ann. **68.** 740. 1899. (Bezieht sich auch auf den Bogen.)

15) F. Goos, Weiterer Beitrag zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen im Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **12.** 259. 1913; Astrophys. Journ. **38.** 141. 1913.

16) J. Dewar, Manometric observations in the electric arc. Chem. News. **44.** 37. 1881. Proc. Roy. Soc. **33.** 262. 1881.

17) W. Mitkiewicz, Zur Frage nach dem Mechanismus des Voltabogens. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35.** 507. 1903.

18) Ch. Fabry et H. Buisson, Sur l'élargissement dissymétrique des raies du spectre de l'arc... Comptes Rendus **148.** 1240. 1909.

19) W. Humphreys, Arc spectra under heavy pressure. Astrophys. Journ. **26.** 18. 1907.

20) Astrophys. Journ. **39.** 93. 1914.

21) K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Fortsetzung. Zeitschr. f. wiss. Phot. **13.** 235. 1914.

*) Daß die Wellenlängen sich mit der Art der Lichtquelle verändern, wie Burns[21]) vermutet, scheint nach Versuchen, die Herr Dr. Holtz im hiesigen Institut zurzeit anstellt, für scharfe Linien wenigstens nicht zuzutreffen.



Über Thieles „Phase“ in Bandenspektren.

Von

Dr. H. S. Uhler.*)

Mit 1 Figur.

Vor einigen Jahren unternahm es der Verfasser auf den Rat von Prof. H. Kayser, die Hypothesen von Thiele über Emissionsbandenspektra dadurch zu prüfen, daß er ihre Anwendbarkeit auf die dritte Cyanbande und die verschiedenen von King, Jungbluth u. a. mit ihr in Verbindung gebrachten „Schwänze“ untersuchte. Der erste Teil der Arbeit, der wesentlich experimentell ist, wurde von R. A. Patterson in Gemeinschaft mit dem Verfasser ausgeführt; der zweite, rein arithmetische Teil sollte in dem Heraussuchen der verschiedenen Serien nach den Methoden und Formeln Thieles bestehen. Bei dem Versuch, einen systematischen Plan für die Berechnungen festzulegen, erwies sich die Schwierigkeit, einen numerischen Wert für die Phase c zu erhalten, scheinbar unüberwindlich. Daß diese Schwierigkeit auch anderen gewaltig erschienen ist, ergibt sich aus folgenden Äußerungen.

A. S. King[1]) schreibt: „... und manche von den benutzten Konstanten, namentlich n, die Seriennummer einer bestimmten Linie, sind bei Bandenspektren sehr schwer zu bestimmen.“ Weiter: „da ich die Benutzung von Thieles Formeln wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der Konstanten untunlich fand, habe ich gesucht, einige numerische Beziehungen zu finden ...“. R. T. Birge[2]) sagt: „Sie enthält acht unbestimmte Koeffizienten; daher ist es sehr schwer, damit zu arbeiten.“ „Ich habe es vorgezogen, einfach Deslandres Gesetz zu benutzen, ...“. Soweit der Verfasser bei einer sorgfältigen Durchsicht der ihm zugänglichen Literatur finden konnte, ist Thiele der einzige, der den numerischen Wert von c und den übrigen in seiner Formel vorkommenden Parametern berechnet hat.

Bei dieser Sachlage, und da Kayser u. a. dem Problem erhebliche Wichtigkeit beilegen, und da es dem Verfasser gelungen ist, eine Methode auszuarbeiten, welche c für jedes Bandenspektrum berechnen läßt, hält der Verfasser eine Veröffentlichung seiner Untersuchungen für berechtigt, obgleich die angewandten Methoden ganz

*) Übersetzt von H. Kayser, Bonn.

elementar sind und jetzt selbstverständlich erscheinen. In dieser Abhandlung soll daher gezeigt werden: 1. was Thieles Formeln und Hypothesen von rein mathematischem Standpunkt aus eigentlich bedeuten; 2. wie die „Phase“ c sich für jedes Bandenspektrum berechnen läßt, dessen Wellenlängen genau genug bestimmt sind; 3. welche Folgerungen aus den speziellen Fällen zu ziehen sind, auf welche die neue Methode angewandt wurde.

Thiele[3]) hat seine Hypothesen sehr deutlich in folgenden Worten ausgedrückt: „Die einzige Tatsache der vorliegenden Serientheorie, die einzige, welche meine Untersuchungen mehr und mehr bestätigten, ist die, daß das Gesetz, welches die Wellenlängen λ der Serienlinien als Funktion ihrer Ordnungszahlen n ausdrückt, die Form haben muß:

$$\lambda = f\,[(n + c)^2]\,, \qquad (1)$$

wo c eine Konstante ist, die ich die Phase der Serie nennen will.“ „Mit dieser Fundamentalhypothese nehme ich alle ihre Folgerungen an, ...“. „Die wichtigste Folgerung aus unserer Hypothese: $\lambda = f\,[(n + c)^2]$ ist die, daß man nicht nur Linien berücksichtigen darf, welche positiven Werten von n entsprechen, sondern auch die für $n < 0$.“ „Mit anderen Worten: eine Serie muß im allgemeinen aus zwei Gruppen von Linien bestehen, deren jede gewöhnlich eine Serie genannt würde.“ „Ich ziehe vor, zu sagen, der positive Zweig einer Serie müsse von einem negativen Zweige begleitet sein, die beide gleichen Kopf und Schwanz haben, und deren Linien abwechselnd aufeinander folgen.“ „Diese beiden Zweige können genau zusammenfallen; dann ist die Phase der Serien entweder $c = 0$ oder $c = \frac{1}{2}$; (offenbar muß c so definiert werden, daß es ein echter Bruch ist).“ Daß Thiele c als streng, nicht nur angenähert, konstant betrachtet, geht noch deutlicher aus seiner zweiten Abhandlung[4]) hervor, wo er sagt: „Daß die Phase für jede Serie konstant bleiben muß, liegt in meiner Fundamentalhypothese.“ Theoretisch kann die Phase c für jedes Spektrum auf drei verschiedene Arten bestimmt werden. Eine Art beruht auf der Annahme einer besonderen Form der Funktion in Gleichung (1) und der Bestimmung der Konstanten oder Parameter durch wiederholte Vergleichung der berechneten und gemessenen Werte. Im allgemeinen verlangt dies Verfahren — welches von Thiele bei seiner Zerlegung des Kohlebandes bei λ 5165 angewandt wurde — die gleichzeitige Bestimmung der Werte aller Parameter. Das ist zweckmäßig oder nicht, je nachdem man alle Konstanten kennen

will, oder nur das Verhalten einer von ihnen studieren will, z. B. von c. Wenn die Funktion kompliziert ist, oder eine relativ große Zahl von Buchstabenkoeffizienten enthält, wird die Arbeit ihrer Berechnung sehr groß. Das wirkt entmutigend bei der von Thiele[5]) benutzten Gleichung

$$\lambda = \lambda_0 - \varkappa \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 \cdot \frac{1 + s_1 \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 + \ldots + s_{r-1} \left(\frac{n+c}{10}\right)^{2r-2}}{1 + t_1 \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 + \ldots + t_r \left(\frac{n+c}{10}\right)^{2r}} \qquad (2)$$

Ferner würde das Verfahren von „Probe und Fehler" meist über die ganze Länge des untersuchten Bandes auszudehnen sein und würde dann nur einen mittleren Wert der Buchstabenkoeffizienten geben; dabei würden wahre Änderungen der hypothetischen Konstante, z. B. c, wenn sie klein sind, der Erkennung entgehen.

Eine zweite Art der Berechnung von c wäre die, in die gewählte Funktion eine genügende Anzahl gemessener Wellenlängen einzusetzen, so daß es wenigstens theoretisch möglich würde, aus den resultierenden Bedingungsgleichungen alle Parameter bis auf den einen gesuchten zu eliminieren. Wenn die Ausführung dieser Methode möglich wäre, würde sie ein vortreffliches Mittel sein, einige der Thieleschen Hypothesen zu prüfen. So würde z. B. die Vergleichung der Werte von c, die sich aus verschiedenen Gruppen von Linien ergeben, welche aus verschiedenen Teilen des Bandes ausgewählt sind, zeigen, ob die Phase eine wirkliche Konstante ist oder nicht, natürlich innerhalb der durch die wahrscheinlichen Fehler der Messung gesetzten Grenzen. Im allgemeinen aber ist ein Verfahren nicht zweckmäßig, welches eine genaue Befriedigung einer Funktion durch die Wellenlänge einer Gruppe verlangt. Denn wenn nicht die Anzahl der Daten in einer Gruppe groß ist, kann eine anomale Linie oder ein großer Messungsfehler den Wert einer kleinen Konstanten sehr erheblich ändern. Beide eben angedeuteten Methoden würden c ergeben, wenn Wellenlängen nur eines Zweiges (positiv oder negativ) zur Berechnung benutzt würden. Der so erhaltene Wert von c würde die Wellenlängen des konjugierten Zweiges (negativ oder positiv) vorhersagen und die Lage der Linien des einen Zweiges gegen die des anderen angeben.

Obgleich die zweite Methode zur Bestimmung von c in mancher Hinsicht sehr aussichtsvoll erscheint, ist sie doch nicht durchführbar. Ich sage dies ganz ausdrücklich, da ich viel Zeit verloren habe bei dem Versuch, eine brauchbare Formel für c abzuleiten,

bevor ich auf die dritte Methode kam, welche weiterhin auseinandergesetzt wird. Wenn die Zahl der Glieder in Gleichung (2) beschränkt ist, so daß geschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{a_0 + a_2 (n + c)^2}{1 + b_2 (n + c)^2}$$

und wenn für λ die vier Wellenlängen M, N, P, Q und für die zugehörigen Ordnungszahlen n die Werte m, n, p, q eingesetzt werden, so führt die Elimination von a_0, a_2, b_2 zu einem in c quadratischen Ausdruck, welcher leicht auf die von Thiele[6]) gegebene Form gebracht werden kann:

$$(m+n+p+q+4c)^2 = (m-n+p-q)^2 + \frac{4(m-q)(n-p)}{1 - \frac{M-N}{M-P} \cdot \frac{P-Q}{N-Q} \cdot \frac{m-p}{m-n} \cdot \frac{n-q}{p-q}}.$$

Diese Formel ist praktisch unbefriedigend, da sie leicht ungenaue Resultate gibt, namentlich wegen der geringen Anzahl benutzter Wellenlängen. Als z. B. neueste Werte für vier beliebig gewählte Linien der Serie von Einzellinien zwischen dem ersten und zweiten Kopf des dritten Cyanbandes ($M = 3880{,}999$, $N = 3879{,}964$, $P = 3878{,}303$, $Q = 3876{,}843$, $m = 15$, $n = 18$, $p = 22$, $q = 25$) in die Gleichung eingesetzt wurden, ergab sich $4c + 80 = \pm 85{,}0345$ oder $c = 1{,}2586$, was falsch ist, da c kleiner als 1 sein muß. (Man kann freilich c zu 0,26 machen, wenn man m, n, p, q je um 1 vergrößert, wodurch die rechte Seite der Gleichung nicht geändert wird, da sie nur Differenzen enthält. Aber die Spektrogramme zeigen, daß $m = 15$ ist.) Läßt man $m = 15$, ändert aber P und Q um $-0{,}002$ resp. $+0{,}002$, so wird $4c + 80 = 81{,}6747$ oder $c = 0{,}4187$, was zeigt, wie empfindlich die quadratische Form für kleine Änderungen der Wellenlängen ist.

Wenn die Wellenlänge sich nach einer Gleichung von der Form

$$\lambda = \alpha + \beta n + \gamma n^2$$

ändert (was in der Nähe des Kopfes einer Bande nahezu der Fall ist), so führt, wie leicht zu zeigen, der Thielesche Ausdruck zu $m + n + p + q + 4c = \pm (m + n + p + q + 2\beta/\gamma)$, so daß die Wurzel $c = \beta/2\gamma$ vom Werte von m unabhängig ist. Weit vom Anfang der Serie entfernt wird die quadratische Form von c ganz wertlos. Um das zu zeigen, nehme man von der eben benutzten Linienserie die Werte $M = 3678{,}098$, $N = 3666{,}852$, $P = 3653{,}455$, $Q = 3642{,}477$, $m = 151$, $n = 156$, $p = 162$, $q = 167$; dann wird

$4c + 636 = \pm 271,4942$, also $c = -91,1264$ oder $= -226,8736$, was offenbar sinnlos ist.

Theoretisch kann eine weitere Annäherung für c aus der Gleichung erhalten werden:

$$\lambda = \frac{a_0 + a_2 (n + c)^2 + a_4 (n + c)^4}{1 + b_2 (n + c)^2 + b_4 (n + c)^4}.$$

Bezeichnen M, N, P, Q, R, S Wellenlängen und m, n, p, q, r, s die zugehörigen Ordnungszahlen, so wird die Gleichung für c:

$$| M (m + c)^4, \quad (n + c)^4, \quad P (p + c)^4, \quad (q + c)^2, \quad R, \quad 1 | = 0 .$$

Entwickelt man die Binome und benutzt die Tatsache, daß eine Determinante, die zwei oder mehr identische Kolumnen enthält, verschwindet, so erhält man für c eine Gleichung 6. Grades, welche in ihren Koeffizienten 36 Determinanten, jede vom 6. Grade, enthält. Wenn es möglich wäre, diesen Ausdruck 6. Grades so umzuformen, daß er alle Wellenlängen (am besten als binomische Differenzen) nur in einem Gliede enthielte, wie es bei dem quadratischen Ausdruck von Thiele der Fall ist, so würde in einem gegebenen Zahlenbeispiel nur ein komplizierter Koeffizient zu berechnen sein, und man könnte die verlangte Wurzel durch Anwendung von Horners Annäherungsmethode ohne zu große Mühe erhalten. Tatsächlich können die Koeffizienten von c^6, c^5, c^4 auf die Formen gebracht werden: 64Δ, $64\Delta \cdot \Sigma m$, und $16\Delta [(\Sigma m)^2 + \Sigma m n + \Delta'/\Delta]$, wo $\Delta = | M, 1, Pp^2, q^2, Rr, s |$ und $\Delta' = | M, 1, Pp^3, q^3, Rr, s |$. Aber die Division aller Glieder der Gleichung 6. Grades durch Δ hinterläßt in dem Koeffizienten von c^4 eine irreduzible Funktion der Wellenlängen, nämlich Δ'/Δ. Wie zu erwarten, werden die Buchstabenkoeffizienten um so verwickelter, je niedriger die Potenz von c ist.

Bei seinem Studium der Serien α, β, γ, ε I, ε II und ξ des Kohlebandes bei λ 5165 fand Thiele es notwendig, das r seiner Formel (2) gleich 3 zu setzen. Zur Bestimmung von c mittels Elimination der übrigen 7 Parameter würden 8 Wellenlängen notwendig gewesen sein, und es wäre eine Gleichung 12. Grades für c zu lösen gewesen. Die Koeffizienten dieser Gleichung hätten, nach Beseitigung aller Null-Determinanten, noch 576 Determinanten, alle 8. Grades, enthalten. Danach ist es klar, daß die zweite allgemeine Methode zur Auffindung von c ganz außer Frage steht. Dazu kommt noch, daß den beiden besprochenen Methoden der Vorwurf zu machen ist, daß

sie der Annahme eines bestimmten Funktionstypus, z. B. Formel (2), bedürfen und daher die Allgemeinheit der Form

$$\lambda = f[(n + c)^2]$$

beschränken können.

Das Prinzip der dritten Methode ist vollkommen allgemein, insofern es sich nur auf Thieles Fundamentalhypothesen stützt, nämlich: 1. nur gerade Potenzen von $n + c$ kommen in der Funktion für λ vor, und 2. c ist eine Konstante für jede Serie. Oder ausführlicher: wenn $\lambda = f[(n + c)^2]$ in rechtwinkligen Koordinaten dargestellt wird, muß die Kurve symmetrisch zu der geraden Linie

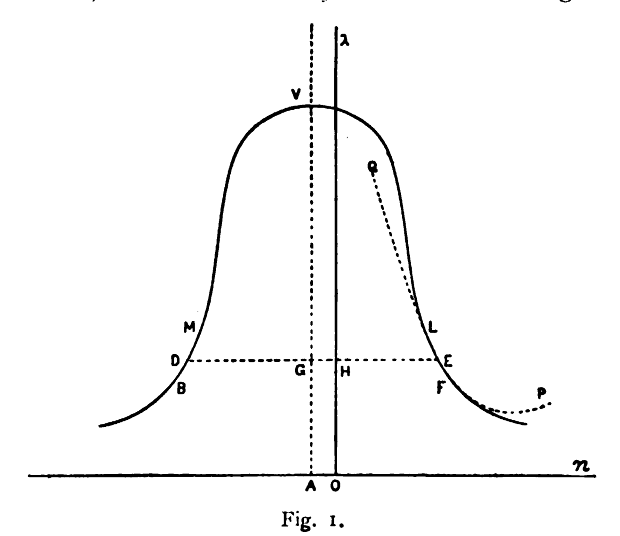


Fig. 1.

sein, deren Gleichung $n = -c$ ist (AV in Figur 1). Die beiden Zweige einer idealen Thieleschen Bandenserie (die nach kurzen Wellenlängen abschattiert ist), würde also die allgemeine Form der Kurve BVF haben. Die Wendepunkte würden dem Maximum der ersten Differenzen der Wellenlängen entsprechen; einem solchen hat man sich bei manchen Banden genähert und hat es in der dritten Cyangruppe erreicht. Eine in passendem Abstand von der n-Achse gezogene parallele Gerade schneidet die Kurve in zwei Punkten, etwa D und E. Wenn daher n und n' die algebraischen Werte der Abszissen von zwei Kurvenpunkten bedeuten, welche demselben λ entsprechen, so folgt sofort: $c = -\frac{1}{2}(n + n')$ [$GH = c$, $HE = n$, $DH = -n'$]. Für jede Serie, deren Wellenlängen genau gemessen sind, besteht keine besondere Schwierigkeit, die zu irgend-

einer gewählten Wellenlänge gehörenden Werte n und n' zu berechnen. Es genügt, die Koeffizienten irgendeiner passenden Interpolationsformel zu berechnen, welche eine Kurve PQ darstellt und sich an der betrachteten Stelle für eine kurze Strecke, wie FL oder BM, genügend anschmiegt. Mit anderen Worten: man kann den Wert von c erhalten, indem man eine genügende Anzahl Glieder der Potenzreihe $\lambda = a_0 + a_1 n + a_2 n^2 + \ldots + a_k n^k$ nimmt, und die Koeffizienten a aus den bekannten Wellenlängen berechnet, wobei man für λ eine beliebige Wellenlänge setzt (OH), und nach n auflöst. Dann wird n' bestimmt, indem man für denselben Wert von λ die Rechnung für die negative Seite wiederholt. Hat man n und n', so folgt c unmittelbar aus der Gleichung $c = -\frac{1}{2}(n + n')$. Wenn die Zahlenwerte fehlerfrei und Thieles Hypothese richtig wäre, so brauchte man c nur für einen Wert von λ, d. h. für ein Paar korrespondierender Punkte auf den beiden Zweigen zu berechnen. Wenn die Hypothese streng richtig ist, die Messungen aber etwas ungenau, so wird man mehrere Punktepaare längs der Kurve benutzen, und aus den etwas verschiedenen Werten von c das Mittel nehmen. Wenn andererseits die Funktion $f[(n + c)^2]$ dem Naturgesetz nicht sehr nahezu entspricht, wird die Veränderlichkeit von c längs der Kurve dies anzeigen. Ferner kann der Nachteil, der dadurch entsteht, daß man die Koeffizienten der Interpolationsformel immer aus der gleichen Anzahl experimentell bestimmter Punkte ermittelt, durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate umgangen werden. Dabei kann eine kleinere Anzahl von Gliedern der Potenzreihe genommen, die Koeffizienten aus einer größeren Anzahl von Wellenlängen bestimmt werden, und so der Einfluß der unvermeidlichen zufälligen Messungsfehler auf ein Minimum gebracht werden.

In dieser Abhandlung ist in erster Linie der relative Wert von c an verschiedenen Stellen einer Serie untersucht; daher braucht man weder zu wissen, wie viele Linien in der Gegend des Kopfes liegen — sie drängen sich hier meist sehr zusammen —, noch ob ein Kopf von endlicher Intensität überhaupt existiert. Dadurch ist die Schwierigkeit beseitigt, zwischen verschiedenen Werten von c, die in gewissem Sinne komplementär sind, die Wahl zu treffen. Freilich ist es nötig, die Linien derselben Serie richtig zu numerieren; aber da hier nur relative Ordnungszahlen von Bedeutung sind, und da n und n' entgegengesetztes Vorzeichen haben, so ist es immer möglich, die bei den Interpolationsformeln benutzten Koordinaten

derart zu transformieren, daß man kleine Ordnungszahlen (1, 2, 3 . . .) statt der großen (160, 161, 162 . . .) der langen Serie anwenden kann*). Dadurch wird die Arbeit der Berechnung und Auflösung der „normalen" Gleichungen außerordentlich vereinfacht.

Nachdem so die Idee allgemein skizziert ist, sollen nun die Details bei der Anwendung auf Zahlenbeispiele besprochen werden. Wie schon früher bemerkt, kann die Gleichung $\lambda = a_0 + a_1 n + a_2 n^2 + \ldots + a_k n^k$ zweckmäßig als Interpolationsformel benutzt werden. Bevor man an Rechnungen geht, muß man feststellen, wie viele Glieder der Reihe genügen. Durch Rechnungsproben habe ich gefunden, daß die parabolische Gleichung $\lambda = a_0 + a_1 n + a_2 n^2$ vollkommen genügt. Dieser Ausdruck mit drei Gliedern erwies sich als so gut, daß es überflüssig erschien, eine Gleichung mit n^3 zu versuchen. Daß die parabolische Formel bei Bandenserien genügt, kann aus zwei Gründen nicht überraschen: erstens nämlich paßt das Deslandressche Gesetz recht gut in der Nähe des Bandenkopfes, und es ist ziemlich gleichgültig, ob man Wellenlängen oder ihr Reziprokes (Schwingungszahlen) benutzt. Zweitens kombinieren sich, weit entfernt vom Kopf (E und D der Figur), die parabolischen Punkte des positiven und negativen Zweiges der $n\lambda$-Kurve in solcher Weise, daß schlimmstenfalls ein differentieller Fehler bei der Berechnung von c entsteht. Anders gesagt: die numerischen Werte von n und n', die dem gleichen Wert von λ (OH) entsprechen, werden durch Berechnung nach der Interpolationsparabel beide größer oder beide kleiner — und zwar nahe um gleichen Betrag —, als wenn man sie durch die (unbekannte) Seriengleichung berechnet hätte. Daher heben sich praktisch die Differenzen erster Ordnung in dem Ausdruck $c = -\frac{1}{2}(n + n')$ fort. Außerdem werden für die einzelne Parabel die Abweichungen erster Ordnung vernachlässigbar für den mittleren Teil der Wellenlängenstrecke, die man zur Berechnung der Normalgleichungen verwendet.

*) $c = -\frac{1}{2}[(n' + m) + (n - m)]$.

(Fortsetzung folgt in Heft 9.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. **Schaum** in Gießen.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1916. Heft 9.

Über Thieles „Phase" in Bandenspektren.

Von

Dr. H. S. Uhler.

(Schluß.)

Als Rechnungsbeispiel sollen folgende Wellenlängen genommen werden, welche Thiele für die α-Serie des Kohlebandes 5165 berechnet hat. (Die Benutzung von idealen Wellenlängen statt der experimentell gefundenen hat den Zweck zu zeigen, wie sich die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete parabolische Kurve der durch Formel (2) gegebenen anschmiegt, wenn die Fehler der einzelnen Wellenlängen beseitigt sind.)

Tabelle 1.

n	„n"	λ_{ideal}	$\lambda_{ideal} - \lambda_{parab.}$
+ 1	+ 36	5003,278	+ 0,0044
2	37	4994,688	− 0,0043
3	38	4985,920	− 0,0049
4	39	4976,976	+ 0,0005
5	40	4967,864	+ 0,0041
6	41	4958,585	+ 0,0047
7	42	4949,146	− 0,0045

In der ersten und zweiten Kolumne stehen die Ordnungszahlen, welche von mir resp. von Thiele benutzt worden sind; die dritte Kolumne enthält die Wellenlängen, die Thiele nach Formel (2) berechnet hat. Die Rechnung kann erheblich verkürzt werden, wenn man in der Gleichung $\lambda = a_0 + a_1 n + a_2 n^2$ a_0 ersetzt durch $a' + \lambda'$, wo λ' eine mittlere Wellenlänge der Gruppe bedeutet. Die Bedingungsgleichungen enthalten dann in dem konstanten Glied nur Differenzen von Wellenlängen: $a' + n\, a_1 + n^2 a_2 = \lambda - \lambda'$. Für

das vorliegende Zahlenbeispiel ist $\lambda' = 4976{,}976$ gesetzt, und die Bedingungsgleichungen werden:

$$\begin{aligned}
a' + 1a_1 + 1a_2 &= + 26{,}302 \\
a' + 2a_1 + 4a_2 &= + 17{,}712 \\
a' + 3a_1 + 9a_2 &= + 8{,}944 \\
a' + 4a_1 + 16a_2 &= 0{,}000 \\
a' + 5a_1 + 25a_2 &= - 9{,}112 \\
a' + 6a_1 + 36a_2 &= - 18{,}391 \\
a' + 7a_1 + 49a_2 &= - 27{,}830 .
\end{aligned}$$

Daher wird die erste Normalgleichung $7a' + 28a_1 + 140a_2 = - 2{,}375$.

Viel Zeit und Arbeit kann man sich sparen, wenn man einen Satz von Normalgleichungen mit Buchstabenkoeffizienten auflöst und ein für allemal die Koeffizienten, welche keine Wellenlängen enthalten, berechnet. Die Glieder auf der rechten Seite der Normalgleichungen mögen mit S, T, U bezeichnet werden. (In unserem Zahlenbeispiel ist: $S = - 2{,}375$, $T = - 262{,}158$, $U = - 2075{,}900$.) Die Lösungen können dann geschrieben werden: $a_1 = 1/\Delta\,(s_1 S + t_1 T + u_1 U)$ und $a_2 = 1/\Delta\,(s_2 S + u_1 T + u_2 U)$. a' findet man am bequemsten, indem man die Werte von a_1 und a_2 in die erste Normalgleichung einsetzt.

Tabelle 2.

	7	8	9	10	11	k
s_1	− 21,168	− 51,408	− 112,860	− 228,690	− 434,148	$-\frac{1}{120}k^2(k+1)^2(k-1)(k+2)(2k+1)$
t_1	+ 13,132	+ 28,560	+ 56,772	− 105,105	+ 183,678	$+\frac{1}{180}k^2(k^2-1)(2k+1)(8k+11)$
u_1	− 1,568	− 3,024	− 5,400	− 9,075	− 14,520	$-\frac{1}{12}k^2(k+1)^2(k-1)$
s_2	+ 2,325	+ 5,040	+ 9,900	+ 18,150	+ 31,460	$+\frac{1}{72}k^2(k+1)^2(k-1)(k+2)$
u_2	+ 196	+ 336	+ 540	+ 825	+ 1,210	$+\frac{1}{12}k^2(k^2-1)$
Δ	+ 16,464	+ 56,448	+ 166,320	+ 435,600	+ 1038,180	$+\frac{1}{2160}k^3(k^2-1)^2(k^2-4)$

Da möglicherweise andere die hier vorgeschlagene Methode zur Berechnung von c benutzen wollen, sind in Tabelle 2 die Konstanten zusammengestellt, welche zu 7, 8, 9, 10, 11 und k sich folgenden Ordnungszahlen gehören. Wie oben angegeben, sind die Wellenlängen mit 1, 2, 3 ... zu numerieren. Dann wird

$$a' = \frac{1}{6k}[6S - 3k(k+1)a_1 - k(k+1)(2k+1)a_2].$$

In dem Zahlenbeispiel wird

$$a' = + \frac{243{,}147}{7}, \quad a_1 = - \frac{175{,}2215}{21}, \quad a_2 = - \frac{1{,}784}{21},$$

so daß der Punkt der Parabel, welcher $n = 4$ entspricht, die Ordinate

$$\lambda_4 = \frac{104{,}516 \cdot 507}{21}$$

erhält.

Der nächste Schritt ist die Berechnung der Koeffizienten der parabolischen Gleichung für die Linien mit den Ordnungszahlen -37 bis -43. Dann wird der Wert von λ_4 für λ eingesetzt und die resultierende quadratische Gleichung von n' aufgelöst. Im vorliegenden Falle ist die Wurzel $n' = -4{,}53173$, folglich $c = -\frac{1}{2}(-4{,}53173 + 4) = 0{,}26586$. Der Wert von c, welchen Thiele in seiner Gleichung (2) benutzt, ist: 0,266; die neue Methode führt also zu einem nur um 0,05 % kleineren Werte. Für praktische Zwecke kann die Übereinstimmung als vollkommen gelten; sie hätte durch eine Neuberechnung der Thieleschen idealen Werte noch verbessert werden können.

Es sollen nun die Resultate auseinandergesetzt werden, welche sich bei der Anwendung des eben beschriebenen Verfahrens auf zwei unabhängige Beobachtungsreihen ergeben haben, nämlich 1. auf die α- und δ-Serie des von Thiele berechneten Kohlebandes λ 5165, und 2. auf die Serien, die beim ersten Kopf des Cyanbandes λ 3883 beginnen. Im ersten Fall wird gezeigt, daß c nicht konstant ist, im zweiten, daß die beiden am Kopfe beginnenden Serien nicht der positive und negative Ast derselben Serie sind.

Da die von Thiele verwandten Messungen nicht so genau sind, wie die späteren von J. Leinen[7]), so habe ich bei den Rechnungen ausschließlich letztere benutzt. Die zweite Kolumne der Tabelle 3 enthält die Ordnungszahlen, welche Thiele den Wellenlängen beilegt, die ich zur Berechnung der Koeffizienten nach der Methode

Tabelle 3.

Serie	Posit. Ast, Ordnungszahl	Negativer Ast, Ordnungszahl	c	Intervall der Wellenlängen
α	+ 3 bis + 9	− 3 bis − 9	0,2632	5164,448—5153,380
α	+ 3 „ + 9	− 4 „ − 10	0,2633	
α	+ 9 „ + 16	− 9 „ − 16	0,2626	5155,740—5129,801
α	+ 9 „ + 16	− 10 „ − 17	0,2625	
α	+ 20 „ + 26	− 20 bis − 22, − 24 bis − 27	0,2666	5116,003—5075,507
α	+ 36 „ + 42	− 36 bis − 42	0,2684	5007,974—4944,885
α	+ 36 „ + 42	− 37 „ − 43	0,2686	
δ	+ 8 „ + 18	− 8 „ − 18	0,2499	5156,296—5119,417
δ	+ 23 „ + 29	− 23 „ − 29	0,2417	5095,397—5052,823
δ	+ 35 „ + 41	− 35 „ − 41	0,2375	5009,632—4951,622
δ	+ 52 „ + 60	− 52 bis − 57, − 59 bis − 60	0,2344	4843,180—4746,602

der kleinsten Quadrate für die Parabeln benutzt habe, die Stücken des positiven Astes der Serie entsprechen. Die entsprechenden Ordnungszahlen des negativen Astes stehen in der dritten Kolumne. Jeder der in der vierten Kolumne gegebenen Werte von c ist aus den beiden Parabeln derselben Zeile berechnet.

Um zu sehen, wie weit eine kleine Verschiebung des zur Rechnung benutzten Stückes des negativen Astes den Wert von c beeinflußt, sind in drei Fällen solche Berechnungen ausgeführt worden. Wie vorauszusehen war, ist der Einfluß zu vernachlässigen, da sich im ungünstigsten Falle c um 0,0002 oder 0,075 $^0/_0$ ändert. In der fünften und in der untersten Zeile sind die Linien -23 und -58 weggelassen, weil deren Werte von Leinen zu sehr gegen die Nachbarlinien verschoben sind, als daß man sie zur Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate hätte benutzen dürfen.

Die Zahlen der vierten Kolumne zeigen zweifellos, daß c nicht streng konstant für die α- und δ-Serie des Bandes λ 5165 ist: in der α-Serie wächst c von 0,263 bis mindestens 0,268, in der δ-Serie nimmt es von 0,250 bis mindestens 0,235 ab. Thiele benutzt für die α- und δ-Serie die Werte 0,266 und 0,2445. Es wurde schon früher erwähnt, daß Thieles Rechnungsart wahrscheinlich zu einer Art von Mittelwert für die Phase führen müsse; das stimmt mit der Tatsache überein, daß das Mittel aus den Grenzwerten 0,2625 und 0,2685 gleich 0,2655 ist, was mit 0,266 zufällig fast identisch ist. Auch für die δ-Serie ist $\frac{1}{2}(0,2499 + 0,2375) = 0,2437$ nur um 0,33 $^0/_0$ kleiner als 0,2445; bei diesem Vergleich ist das Intervall -52 bis -60 fortgelassen, weil Thiele die Wellenlängen dieser schwachen Linien nicht kannte.

In jedem Fall möchte ich besonders betonen, daß die Veränderlichkeit von c, die sich aus Tabelle 3 ergibt, reell, nicht nur scheinbar ist, daß sie weder von Unregelmäßigkeiten und kleinen Anomalien der Wellenlängen herrührt, noch von der Anwendung einer Interpolationsformel mit nur 3 Gliedern. Unter den verschiedenen Proben, welche ich dafür angestellt habe, ist die folgende schon allein genügend, um alle Zweifel zu beseitigen. Der Mittelwert (0,2629) der ersten vier in Tabelle 3 gegebenen Werte von c wurde als Normale genommen, da die Linien in der Nähe des Kopfes sich der parabolischen Interpolationsformel sehr gut anschließen; dann wurde die Korrektur ε berechnet, welche zu jeder der 7 Linien $+36$ bis $+42$ hinzugefügt werden müßte, um c von 0,2688 in 0,2629 zu verändern. Oder anders ausgedrückt: ε bezeichnet die

Verschiebung der ganzen Gruppe von 7 Linien des positiven Astes gegen die entsprechende Gruppe (— 37 bis — 42) des negativen Astes, welche erforderlich wäre, um $c = 0{,}2629$ zu ergeben. Es fand sich $\varepsilon = + 0{,}104$ *A*, was viel zu groß ist, um sich irgendwie erklären zu lassen. Denn einmal können die Wellenlängen nicht relativ um 0,1 *A* verschoben sein, da Leinens Aufgabe eine möglichst genaue Bestimmung der Wellenlängen war; da er die Werte auf Tausendstel *A* angibt, kann der relative Fehler höchstens 0,01 *A* betragen. Ferner würden die Fehler nicht alle das gleiche Vorzeichen haben. Andererseits kann die parabolische Gleichung nicht schuld an dem großen Wert von ε sein, da die arithmetische Summe aller 14 Differenzen (λ berechnet — λ beobachtet) für den positiven und negativen Ast nur 0,0927 *A* beträgt, was kleiner als 0,104 *A* ist. Richtiger wäre die Vergleichung zwischen $\frac{0{,}093}{14} = 0{,}007$ und 0,104 anzustellen, die nicht einmal von gleicher Größenordnung sind. Prüft man in gleicher Weise die δ-Serie, so findet sich, daß alle Linien von + 52 bis + 60 nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden müßten, und zwar um 0,355 *A*, um *c* von 0,2344 in 0,2499 überzuführen. Die Summe der 18 Differenzen (mit Einschluß des anomalen Wertes + 0,052 *A* bei der Linie —58) ergibt 0,2918, was deutlich kleiner als 0,355 ist. Die mittlere Differenz beträgt nur 0,015 *A* gegen 0,355 *A*.

Nun wollen wir uns mit den Serien beschäftigen, welche von dem ersten Kopfe der Cyanbande λ 3883 ausgehen. Hier brauche ich nicht die Messungen anderer Beobachter zu berücksichtigen, da ich selbst mehr als 30 Negative in der dritten Ordnung mit Rowlands bestem Gitter aufgenommen habe, welches 20000 Furchen per inch und etwa 21 Fuß Krümmungsradius hat. Einige der Linien habe ich selbst gemessen, die volle sorgfältige Ausmessung aller Linien ist von R. A. Patterson im hiesigen Laboratorium gemacht worden.

Dem Augenschein nach gehen nur zwei Serien von der Kante bei λ 3883 aus: Die eine besteht aus Paaren, welche an der Kante sehr stark sind, aber allmählich schwächer werden und bei der Ordnungszahl 46 verschwinden oder von anderen Linien überdeckt werden. Die zweite Serie (bekannt als die Serie von Kayser und Runge) beginnt mit Einzellinien, welche unter Umständen in enge Paare aufgelöst werden. Bei meinen experimentellen Bedingungen bleiben sie einfach bis hinter das brechbarere Ende der

ersten Paarserie. Es ist bedauerlich, daß bei der Paarserie die Phase nur bis zur Linie 45 berechnet werden kann, während die einfache Serie bis zur Linie 168 genau meßbar ist. Ferner ist es recht unbefriedigend, daß man genötigt ist, aufgelöste Paare mit Linien zu vergleichen, welche in der Photographie einfach sind. Der beste Ausweg ist, daß man c berechnet aus den einfachen Linien (positiver Zweig) und aus den einzelnen Komponenten der Paare, die als zwei besondere Serien betrachtet werden (negative Zweige). Aber auch unter diesen ungünstigen Verhältnissen läßt sich zeigen, daß die einfache und die Paarserie nicht zu konstanten Werten von c führen, daß sie also nicht Zweige einer einzigen Serie nach der Auffassung von Thiele sind.

Um zu zeigen, wie vorzüglich die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Parabeln sich den beobachteten Zahlen anpassen, sind in der Tabelle 4 in der A überschriebenen Kolumne die Differenzen eingetragen, welche man erhält, wenn man die beobachteten Zahlen von den berechneten subtrahiert. Die Wellenlängen der eingeklammerten Differenzen sind bei der Berechnung nicht verwendet, da die Photographien zeigen, daß die betreffenden Linien entweder anomal oder von Linien anderer Serien überdeckt sind. Die letzte Zeile gibt den wahrscheinlichen Fehler e einer einzelnen Beobachtung nach der üblichen Rechnung. Die Indizes 1 und 2 bezeichnen die weniger und mehr brechbare Komponente der aufgelösten Paare.

Tabelle 4.

n	A	n'	A	n'	A	n	A	n'	A
+ 15	−0,0024	-15_1	+0,0016	-15_2	−0,0006	+37	0,0000	-37_1	−0,0009
+ 16	+0,0025	-16_1	−0,0018	-16_2	+0,0008	+38	+0,0007	-38_1	+0,0003
+ 17	+0,0011	-17_1	+0,0004	-17_2	+0,0006	+39	−0,0001	-39_1	+0,0024
+ 18	−0,0006	-18_1	−0,0008	-18_2	0,0000	+40	−0,0024	-40_1	−0,0016
+ 19	+0,0006	-19_1	−0,0005	-19_2	−0,0013	+41	+0,0008	-41_1	−0,0007
+ 20	(−0,0096)	-20_1	+0,0004	-20_2	−0,0011	+42	+0,0024	-42_1	+0,0001
+ 21	−0,0010	-21_1	−0,0002	-21_2	+0,0025	+43	−0,0015	-43_1	(−0,0553)
+ 22	−0,0006	-22_1	+0,0018	-22_2	−0,0004			-44_1	+0,0003
+ 23	(+0,0045)	-23_1	−0,0006	-23_2	+0,0011				
+ 24	−0,0006	-24_1	+0,0005	-24_2	−0,0030				
+ 25	+0,0010	-25_1	−0,0008	-25_2	+0,0014				
e	±0,0010	e	±0,0007	e	±0,0010	e	±0,0011	e	±0,0009

Die Gruppe + 15 bis + 25 (mit Ausschluß von + 20 und + 23) und -15_1 bis -25_1 gibt für die Phase $c = 0{,}1667$; die Gruppe + 37 bis + 43 und -37_1 bis -44_1 (unter Ausschluß von -43_1)

gibt $c = 0{,}1515$. Die Verbindung des positiven Astes mit den zweiten Gliedern des negativen Astes ergibt für die beiden Gruppen: $c = 0{,}0950$ und $c = 0{,}1047$. Mit dem Abstand von der ersten Kante nimmt also die Phase ab für die weniger brechbaren Komponenten der Paare, wächst für die brechbareren. Die Abweichung vom Mittel beträgt 4,8 resp. 4,9%. Um den Wert von c von 0,1515 auf 0,1667 zu bringen, müßten alle Linien der Gruppe + 37 bis + 43 um 0,025 A verkleinert werden, wenn man die Gruppe $- 37_1$ bis $- 44_1$ unverändert läßt; ebenso würden alle Werte der Gruppe + 37 bis + 43 um 0,016 A vergrößert werden müssen, wenn man die Werte $- 37_2$ bis $- 44_2$ festhält, um c von 0,1047 auf 0,0950 zu verkleinern. Wenn die Linien des Astes, der als positiver genommen wurde, (was aber keine Beschränkung der Allgemeingültigkeit bedingt), wirklich einfache Linien sind, so ergibt sich sofort, daß die Korrekturen der Wellenlängen viel zu groß sind, als daß man die Hypothese gelten lassen könnte, diese Serie sei nach der Thieleschen Theorie verwandt mit der Serie der aufgelösten Paare. Wenn andererseits die einfachen Linien in Wahrheit unaufgelöste Paare sind, müssen zwei Möglichkeiten berücksichtigt werden: 1. die weniger und die mehr brechbaren Komponenten der aufgelösten Paare sind mit den weniger oder mehr brechbaren hypothetischen Komponenten des positiven Astes zu verbinden. 2. Die längeren und kürzeren Wellenlängen der aufgelösten Paare entsprechen umgekehrt den kürzeren und längeren Komponenten der Einzellinien. Aus allgemeinen physikalischen Gründen ist der Fall 1 wahrscheinlicher; außerdem verbindet Thiele selbst die Paare des Bandes λ 5165 in dieser Weise. Dann würden die Korrekturen 0,025 A und 0,016 A noch vergrößert werden müssen, was die Evidenz gegen die Zusammengehörigkeit beider Äste verstärkt.

Andererseits ist es nur billig, auch den zweiten Fall zu prüfen. In der Gegend zwischen dem ersten und zweiten Kopf der Bande sind die Linien der Serie von Kayser und Runge an Breite vergleichbar den Komponenten der aufgelösten Paare. Wenn also die beobachteten Einzellinien in Wahrheit Paare sind, so müssen ihre hypothetischen Komponenten außerordentlich nahe zusammen liegen, so daß kein merkbarer Fehler daraus entstehen kann, daß man sie als streng einfach behandelt, d. h. man ist vollkommen berechtigt, die Phasenwerte 0,1667 und 0,0950 als richtig anzunehmen und nun die Möglichkeit der Doppeltheit der breiteren Linien der Gruppe + 37 bis + 43 zu untersuchen. Nach meinen Rechnungen sollte

jede dieser Linien ein Paar mit dem Abstand 0,041 *A* bilden. Die weniger brechbare Komponente sollte um 0,016 *A* von der Mitte der Linie nach längeren Wellenlängen, die brechbarere um 0,025 *A* nach kurzen Wellenlängen hin liegen. Die Mitte des hypothetischen Paares würde also gegen die Mitte der Einzellinie um 0,0045 *A* nach kürzeren Wellenlängen verschoben sein. Diese Hypothese ist aus mehreren Gründen unhaltbar: 1. Verschieden lange Expositionen zeigen keine Unsymmetrie der Einzellinien. 2. Wo die Linien der Serie von Kayser und Runge sich in Paare auflösen, haben die Komponenten merklich gleiche Breite und Intensität. 3. Die Differenzen, welche die betrachteten Linien zeigen (Tabelle 4), beweisen, daß unmöglich alle Linien einer Gruppe von 7 oder mehr nach derselben Seite um 0,0045 *A* verschoben sein können. Daher ist der Schluß, daß die einfache und die Paarserie, welche von der ersten Kante des Cyanbandes λ 3883 ausgehen, nicht den positiven und negativen Ast einer vollständigen Serie nach Thiele bilden, durchaus gerechtfertigt.

Bei der α- und δ-Serie des Kohlebandes λ 5155 und bei der Serie der Hauptkante λ 3883 bleibt nur ein Ausweg, um zu einer konstanten Phase zu kommen, daß man nämlich annimmt, c sei gleich 0 oder gleich 0,5. Diese Annahme bedeutet, daß die Linien der Serien miteinander oder mit den Nachbarlinien koinzidieren. Eine derartige besondere Lagerung ist natürlich immer möglich; und wenn bei vielen Banden sich ergeben hätte, daß c genau konstant und von 0 oder 0,5 verschieden ist, dann könnte man annehmen, daß in einzelnen seltenen Fällen infolge besonderer Bedingungen des strahlenden Systems auch selbstkonjugierte Serien vorkommen. Da aber eben gezeigt ist, daß für die betrachteten Serien c nicht konstant ist, und da somit auch Zweifel über die Konstanz der Phase bei den übrigen von Thiele berechneten Serien entstehen, so verlieren die Werte 0 und 0,5 für c ihre Bedeutung als Spezialfälle und erscheinen als Künstelei. Streng logisch können Thieles Hypothesen nur auf zwei Wegen widerlegt werden: durch theoretische auf den Strahlungsgesetzen beruhende Betrachtungen und durch Untersuchung aller existierenden Banden. Beide Wege sind zurzeit nicht gangbar. Aber ich denke, die hier gegebenen Resultate lassen einige von Thieles Hypothesen so zweifelhaft erscheinen, daß neue Beweise für sie erbracht werden müssen, bevor man sie als haltbar betrachten kann.

Zum Schluß will ich noch einige Bemerkungen hinzufügen, die

meine Ansicht über die Sachlage darstellen. Thieles Berechnung ergab scheinbar konstante Werte der Phase; der Grund dafür liegt darin, daß 1. die benutzte Methode einen Mittelwert von c lieferte und daß 2. die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten genügend erschien, weil die Messungen damals noch nicht die große Genauigkeit erreichten wie heute. Ferner müßte ein kleiner Fehler in c einen prozentisch noch kleineren in $n + c$ hervorrufen, namentlich für die größeren Werte der Ordnungszahl n. Daß die später von Leinen aufgefundenen schwachen Linien von Thiele vorhergesagt wurden, hat keine Bedeutung, denn dieselbe Rechnung hätte man viel leichter durch Extrapolation mittels einer Potenzreihe von nur 5 Gliedern[8]) durchführen können, wenn man den positiven und negativen Ast als gesonderte Einzelserien betrachtete. Die Konstanz von c in den oben gegebenen Grenzen ist nur der analytische Ausdruck für die bekannte, von Deslandres hervorgehobene Tatsache, daß Serien, die von der gleichen Kante ausgehen, einander nahe parallel laufen. Die Formel (2) verdankt ihre Anschmiegungsfähigkeit dem Umstande, daß sie die allgemeinste rationale algebraische Funktion von gerader Ordnung in $n + c$ ist. Thiele wählte zweifellos diesen Ausdruck, weil die Kurve im allgemeinen einen Wendepunkt besitzt und asymptotisch ist zu der Wellenlänge des Schwanzes: $\lambda_t = \lambda_0 - \varkappa \frac{s_{r-1}}{t_r}$. Trotzdem gibt die Formel (2) mit 8 Parametern ($r = 3$) die Wellenlänge des Schwanzes der Serie schlecht an. In der dritten Kolumne der Tabelle 5 finden sich die Wellenlängen, die ich aus Thieles eigenen Koeffizienten berechnet habe, indem ich in (2) $n = \infty$ setzte.

Tabelle 5.

Serie	λ_0	Schwanz
α	5165,1733	2768,712
β	5165,5911	2768,712
γ I	5163,7023	1759,026
ε I	5166,2211	2128,362
ε II	5164,9003	2234,961
ζ	5130,5489	2712,408

Abgesehen von der trivialen Tatsache, daß diese Wellenlängen nicht zueinander passen, fallen die berechneten Grenzen in einen Teil des Spektrums, in dem niemals Schwänze gefunden worden sind. Dabei ist es nur billig, folgende Äußerung aus Thieles zweiter Abhandlung[9]) anzuführen: „Im ganzen ist es klar, daß diese

Systeme von Konstanten durchaus nicht als definitiv zu betrachten sind und nicht geeignet sind, daran Spekulationen über die wahren Eigenschaften des Gesetzes der Spektralserien zu knüpfen." „Das eigentliche Interesse an meinen Rechnungen liegt nicht in diesen Konstanten, sondern in den darauf gegründeten Tabellen berechneter Wellenlängen."

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die beiden älteren Methoden zur Berechnung der Phase c einer Bandenserie für die Praxis zu kompliziert sind.

2. Es wird eine neue relativ einfache Methode für die Berechnung von c für verschiedene Teile einer Bandserie entwickelt.

3. Es werden Details der praktischen Anwendung dieser Methode gegeben.

4. Es wird gezeigt, daß innerhalb gegebener Grenzen die Phase variabel ist bei der α- und δ-Serie des Kohlebandes λ 5165, welches von Thiele der Rechnung unterworfen wurde.

5. Es wird nachgewiesen, daß die beiden deutlichen Serien, welche vom ersten Kopfe der Cyanbande λ 3883 ausgehen, nicht nach der Thieleschen Auffassung zusammenhängen.

6. Es werden verschiedene Betrachtungen angestellt, welche zeigen, daß mehrere von Thieles Hypothesen unhaltbar sind.

Anmerkungen.

1) Astrophys. J. **14.** 325, 326. 1901.
2) Astrophys. J. **39.** 72. 1914.
3) Astrophys. J. **6.** 66, 67. 1897.
4) Astrophys. J. **8.** 5. 1898.
5) Astrophys. J. **8.** 10. 1898.
6) Astrophys. J. **6.** 70. 1897.
7) Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 137. 1905.
8) Siehe H. Kayser und C. Runge, Abh. d. K. Akad. d. Wiss. Berlin 1889. Anhang, S. 31.
9) Astrophys. J. **8.** 12. 1898.

Sloane Physical Laboratory, Yale University, Mai 1915.



Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektralphotometrischen Untersuchungen.

Von
Adolf Hnatek, Wien.

Mit 5 Figuren.

I. Die Abhängigkeit der Gradation der Bromsilbergelatine von der Wellenlänge.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich über die Versuche zur Separation einzelner Teile des Spektrums durch mit Anilinfarbstoffen gefärbte Gelatinetrockenfilter berichtet. Wie schon dort erwähnt, waren diese Versuche angeregt durch Untersuchungen über den Bau einzelner Spektrallinien in Sternspektren, die eine Abstimmung des Lichtes des dabei in Verwendung gekommenen Röhrenphotometers auf das Licht der betreffenden Spektrallinie erforderlich gemacht hatten. Schon diese Versuche hatten erkennen lassen, daß zwischen Plattengradation und Wellenlänge irgendein Zusammenhang besteht, dessen nähere Untersuchung für fast alle photographischen Arbeiten auf stellarphotometrischem Gebiet von höchster Wichtigkeit sein mußte. Die ursprünglich lediglich zu dem Zweck, die Abstimmung der Röhrenphotometerlampe auf das Licht eines beliebigen Spektralgebietes rasch und systematisch durchführen zu können, konstruierten Selektivfilter, bieten nun gleichzeitig ein einfaches Mittel, den Zusammenhang zwischen Gradation und Wellenlänge aufzudecken. Es soll hier über die in dieser Richtung unternommenen Untersuchungen nun zusammenfassend berichtet werden.

Zunächst sei hier der Begriff „Gradation" näher präzisiert. In der Sensitometrie versteht man unter Schwärzungskurve diejenige Kurve, die in einem Koordinatensystem aus den Logarithmen der Intensität, oder eventuell auch den Lichtmengen, also den Produkten Jt aus Intensität und Expositionszeit als Abszissen und aus den Logarithmen der auf der Platte erzielten Opazitäten O oder Schwärzungen $S = \log O$ als Ordinaten konstruierbar ist, und man bezeichnet dann als Gradation das mehr oder weniger steile Ansteigen dieser Kurven, wobei, da ja die Schwärzungskurven eben Kurven sind, im Gradationsbegriff implicite schon die Abhängigkeit von der Schwärzung mit enthalten ist. Bei der Herstellung der Schwärzungskurven werden dabei die fortschreitenden Intensitäten in der Regel mit dem Scheinerschen Sensitometer erzeugt, also mit einem Instrument, das weder eine reine Zeitskala, noch eine reine Intensitätsskala liefert, sondern eine gemischte Skala, die allerdings den prak-

tischen Bedürfnissen gut entspricht, exakten Untersuchungen aber eben deswegen nicht gut zugrunde gelegt werden darf. Wir wollen hier eine reine Intensitätsskala unterlegen, wie man sie beispielsweise am Röhrenphotometer erzielen kann, und gelangen dann unter Beibehaltung des in der Sensitometrie gebräuchlichen Grundbegriffes der Gradation zu einem mathematisch zugänglichen Ausdruck für dieselbe, der tatsächlich den exakten wissenschaftlichen und gleichzeitig auch den praktischen Bedürfnissen sinngemäß Genüge leistet. Denn jeder Photographierende, der von der Gradation seiner Platte spricht, hat dabei ja doch nur die Art und Weise im Auge, wie ihm die Gegensätze von Licht und Schatten in der Schwärzung wiedergegeben werden; er legt also seinem Gradationsbegriff lediglich eine reine Intensitätsskala, keineswegs aber eine Zeitskala oder eine Mischskala unter.

Bei den folgenden Versuchen kam also stets das Röhrenphotometer in Anwendung, welches die Herstellung einer reinen Intensitätsskala in einfacher Weise gestattet. Es hat sich, was ja übrigens schon bekannt war, neuerdings gezeigt, daß man die Schwärzung S, welche mit der Opazität O der geschwärzten Plattenstelle durch die Beziehung

$$S = \log O$$

zusammenhängt, innerhalb ziemlich weiter Schwärzungsgrenzen durch eine quadratische Gleichung nach dem Logarithmus der Intensität J darstellen kann. Führt man noch durch

$$m = -2{,}5 \log J$$

den beim Röhrenphotometer gebräuchlich gewordenen Begriff der astronomischen Größenklasse m ein, so wird man stets schreiben dürfen

$$S = a + bm + cm^2,$$

in welcher Gleichung die Faktoren a, b, c aus den Beobachtungen gewonnen werden müssen. Nun gibt aber die Neigung der Tangente an diese Schwärzungskurve gegen die Abszissenachse ein Maß für die Steigung dieser Kurve am Berührungspunkt, also ein Maß für die Gradation G. Wir können also die Gradation in dem durch S und m gegebenen Kurvenpunkt mathematisch definieren durch den ersten Differentialquotienten von S über m und gewinnen somit in der Gleichung

$$G = \frac{dS}{dm} = b + 2cm$$

eine mathematische Fassung für den Gradationsbegriff.

Die Gradation ist also im allgemeinen tatsächlich von der Intensität m, oder, da sich m ja wieder durch S darstellen läßt, von der Schwärzung selbst abhängig. Es sei schon hier vorgreifend erwähnt, daß es Plattensorten gibt, bei denen man in der obigen Gleichung für S das quadratische Glied weglassen kann, bei denen also S über einen bestimmten größeren Schwärzungsbereich hin in der Form $S = a + bm$ gegeben werden kann, so daß hier die Schwärzungskurve stellenweise zur geraden Linie wird. Bei solchen Plattensorten ist denn dort auch die Gradation G von S oder m unabhängig; sie tritt dann in der einfachsten Form $G = b$ auf. Die aber viel allgemeinere Abhängigkeit der Gradation von der Schwärzung bedingt nun, daß bei Untersuchungen über dieselbe, seien diese nun dem Vergleich einzelner Plattensorten miteinander oder der Abhängigigkeit der Gradation von der Wellenlänge für eine bestimmte Platte gewidmet, darauf Bedacht genommen werden muß, daß die miteinander verglichenen Schwärzungskurven möglichst gleiche Schwärzungsgebiete umfassen.

Das bei den folgenden Untersuchungen in Verwendung gekommene Röhrenphotometer ist vom Typus Eberhard[2]) mit rotierender Photometerbüchse und hat zehn auf einem aus der Rotationsachse konstruierten Kreis angeordnete Löcher, deren stufenweise steigende Helligkeit ein Intervall von 1 : 14 in der Intensität oder von rund drei astronomischen Größenklassen umfaßt. Die Beleuchtung erfolgt durch eine 50-kerzige Metallfadenlampe unter Zwischenschaltung mehrerer Mattglas- und Überfangglasscheiben behufs möglichst gleichmäßiger Erhellung der leuchtenden Fläche. Die den Lochdurchmessern entsprechenden Helligkeiten sind in Intensitäten J oder astronomischen Größenklassen m dem folgenden Täfelchen zu entnehmen:

Loch	J	m	Loch	J	m
1	1,000	0,000	6	4,136	−1,541
2	1,111	−0,114	7	6,157	−1,973
3	1,718	−0,587	8	8,223	−2,288
4	2,142	−0,827	9	10,783	−2,582
5	3,188	−1,259	10	14,168	−2,878

Zur Konstruktion, resp. Berechnung der Schwärzungskurven sollte der Größenklasse m die Schwärzung S, also der Logarithmus der Opazität gegenübergestellt werden. Das machte die vorherige Eichung des zur Schwärzungsschätzung verwendeten Mikrophotometerkeiles nach Transparenzen oder Opazitäten notwendig. Außerdem war, wenn man die Genauigkeit der Schwärzungsschätzung am

Mikrophotometer über das ganze Größenklassenintervall hin möglichst gleich bleiben sollte, erwünscht, daß gleichen Größenklassenintervallen bei der Schwärzungsmessung auch tunlichst gleiche Einstellungsintervalle an der Keilskala entsprechen. Ich habe daher zunächst am Scheinerschen Sensitometer unter Verwendung einer neuen, mit dem Steigungsfaktor 2,7 gerechneten und stetig verlaufenden Sensitometerscheibe einen neuen Keil hergestellt. Der Steigungsfaktor 2,7 entspricht im Mittel dem Verhältnis der Expositionszeiten, die unter der Voraussetzung gleicher Entwicklung zur Erzielung gleicher Schwärzung mit zwei in der Helligkeit gerade um eine Größenklasse verschiedenen Lichtquellen notwendig sind. Der neue Keil ergab bei gleicher Entwicklung von Keil und zu messender Platte tatsächlich eine über den ganzen Keil hin gleichbleibende Einstellungsdifferenz von nahe 20 Keilskalenteilen für die Helligkeitsdifferenz von einer Größenklasse.

Die Eichung dieses Keiles nach Opazitäten, also die Ermittelung des Zusammenhanges zwischen Keileinstellung und Opazität der gemessenen Schwärzung, ist wieder mit Hilfe des Röhrenphotometers leicht erreichbar. Ich habe für diesen Zweck zunächst aus verschiedenen durch Belichtung und Entwicklung möglichst neutral geschwärzten Platten Dämpfungsscheiben von fortschreitend stärkerer Schwärzung hergestellt. Nun wurden die einzelnen Dämpfungsscheiben am Röhrenphotometer, dessen Kassette die Einrichtung hat, daß durch Verschieben der Platte in derselben mehrere — bis zu sechs — Aufnahmen nebeneinander auf derselben Platte durchgeführt werden können, durch sukzessives Vorschalten derselben vor die Photometerlampe mit dem vollen Licht derselben verglichen, unter Einhaltung einer für alle Dämpfungsscheiben gleichen, mittleren Expositionszeit. Die Ausmessung dieser Helligkeitsskalen am Mikrophotometer ergab dann vorerst die Schwärzungskurven in einem Koordinatensystem aus Keilziffer und Größenklasse. Die Größe der Verschiebung der unter Vorschaltung irgendeiner Dämpfungsscheibe erhaltenen Schwärzungskurve in diesem Koordinatensystem gegen die Schwärzungskurve des vollen Photometerlichtes lieferte sofort den Betrag der durch die betreffende Scheibe verursachten Abdämpfung des Photometerlichtes, also die Absorption der Scheibe in Größenklassen, und gleichzeitig konnte der gut parallele Verlauf aller Schwärzungskurven gegeneinander als Beweis für die neutrale Schwärzung der Dämpfungsscheiben genommen werden. Im Mittel aus mehreren Bestimmungen ergaben sich für diese mit fortlaufenden

Buchstaben bezeichneten Dämpfungsscheiben folgende Absorptionen in Größenklassen:

Scheibe		Absorption		Scheibe		Absorption	
Scheibe	A	Absorption	0,95 mag	Scheibe	D	Absorption	2,65 mag
„	A_1	„	1,25 mag	„	D_1	„	3,40 mag
„	B	„	1,80 mag	„	E	„	3,20 mag
„	C	„	2,20 mag				

Nun wurde die Schwärzung der Dämpfungsscheiben selbst am Mikrophotometer nach Keilziffern ermittelt und aus Keilziffer und wirklicher Dämpfung der Scheiben die Kurve des Zusammenhanges zwischen beiden konstruiert. War nun damit die jeder Keileinstellung zukommende Absorption der gemessenen Schwärzung in astronomischen Größenklassen gefunden, so war die Umrechnung der letzteren in Opazitäten nicht mehr schwer. Denn es ist, wenn m oder J die Intensität des auffallenden Lichtes, m' oder J' die des durch die geschwärzte Plattenstelle hindurchgegangenen Lichtes, also die oben für die Dämpfungsscheiben gefundenen Zahlen bedeuten, sofort für die jeweilige Keilziffer K:

$$S = \log O = \log \frac{J}{J'} = 0{,}4\,(m' - m),$$

wie sich mit der bekannten Relation $m = -2{,}5 \log J$ leicht ergibt. Die auf Fig. 3 beigegebene graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Keileinstellung und Extinktionswert der Dämpfungsscheiben in Größenklassen zeigt, daß sich bei dieser Untersuchung ein Einfluß des Callierschen Phänomens[3]) nicht geltend gemacht hat.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge sind die Filter Nr. 3, 6, 9, 17, 18, 20, 22, 23, 24, 25 aus meiner früheren Arbeit[4]) verwendet worden, welcher die Zusammensetzung dieser Selektivfilter entnommen werden kann. Zur Auswertung der mit diesen Filtern ausgeführten Aufnahmen mußte aber noch die mittlere Wellenlänge des vom Filter durchgelassenen Spektralbezirkes bestimmt werden. Hertzsprung hat bekanntlich in die Astrophysik den Begriff der „effektiven Wellenlänge" $\lambda_{\text{eff.}}$ eingeführt und versteht darunter die Wellenlänge des Schwärzungsschwerpunktes für eine gewöhnliche, nicht orthochromatische Platte. Es ist leicht einzusehen, daß die hier notwendige Bestimmung auf dasselbe hinausläuft; wir können also auch hier die Hertzsprungsche Bezeichnung $\lambda_{\text{eff.}}$ beibehalten und von einer effektiven Wellenlänge der einzelnen Filter sprechen. Unsere effektiven Wellenlängen werden nun hier ebenso von der Temperatur oder von den Strah-

lungseigenschaften der verwendeten Lichtquelle abhängig sein, wie die effektiven Wellenlängen bei den einzelnen Sternen von der jeweiligen Sterntemperatur. Denn da die Schwärzung S_λ an der Stelle λ des Spektrums stets irgendeine Funktion der Intensität J_λ der Strahlung an dieser Stelle des Spektrums ist, $\lambda_{\text{eff.}}$ aber denjenigen Wert von λ darstellt, dessen Ordinate die Fläche der Kurve aus S und λ gerade halbiert, für den also, wenn λ_1 und λ_2 den durch $S = 0$ gegebenen Schnittpunkten dieser Kurve mit der Abszissenachse entsprechen, die Beziehung gilt:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_{\text{eff.}}} J_\lambda \, d\lambda = \int_{\lambda_{\text{eff.}}}^{\lambda_2} J_\lambda \, d\lambda,$$

so muß bei der Abhängigkeit von J_λ von der absoluten Temperatur T der Lichtquelle auch $\lambda_{\text{eff.}}$ von T abhängig sein. Die Bestimmung der effektiven Wellenlängen der Selektivfilter hat also mit Hilfe der bei den weiteren Untersuchungen verwendeten Lichtquelle selbst zu erfolgen. Sie wurde in der Weise durchgeführt, daß das Spektrum des von den einzelnen Filtern durchgelassenen Lichtes der Röhrenphotometerlampe aufgenommen und am Mikrophotometer schrittweise photometriert wurde. Mit den so erhaltenen Schwärzungen und den zugehörigen Wellenlängen wurde die den einzelnen Filtern zukommende spektrale Schwärzungskurve, die hier gleichbedeutend ist mit der Kurve der photographischen Durchlässigkeit des Filters für das Licht der Photometerlampe, auf Millimeterpapier konstruiert und die zur Ermittelung der mittleren durchgelassenen oder effektiven Wellenlänge des Filters notwendige Integration der Kurvenfläche durch Abzählen der Quadrate mechanisch vorgenommen. Da der Gradationsverlauf sowohl für gewöhnliche, als auch für orthochromatische Platten untersucht werden sollte, war diese Vorarbeit nicht nur wegen der Änderung der Gesamtempfindlichkeit, sondern auch wegen der Vergrößerung des spektralen Empfindlichkeitbereiches durch die Sensibilisation sowohl für eine gewöhnliche, als auch für eine orthochromatische Platte durchzuführen. Streng genommen hätte sie auch für jede der untersuchten Plattensorten getrennt erfolgen müssen, doch hatten schon die ersten Versuche gezeigt, daß nennenswerte Unterschiede, durch die die Gradationsuntersuchung hätte wesentlich beeinflußt werden können, weder in der Gruppe der gewöhnlichen, noch in der Serie der orthochromatischen Platten zu erwarten waren. Die Bestimmung der effektiven Wellenlängen erfolgte daher für die ganze Reihe der der

Prüfung unterzogenen gewöhnlichen Plattensorten nur einmal, und zwar mit der Elkoplatte von Langer & Co., Wien, und für die Reihe der orthochromatischen Platten ebenfalls nur einmal mit der Colorplatte von Westendorp und Wehner. Aus den auf Fig. 1

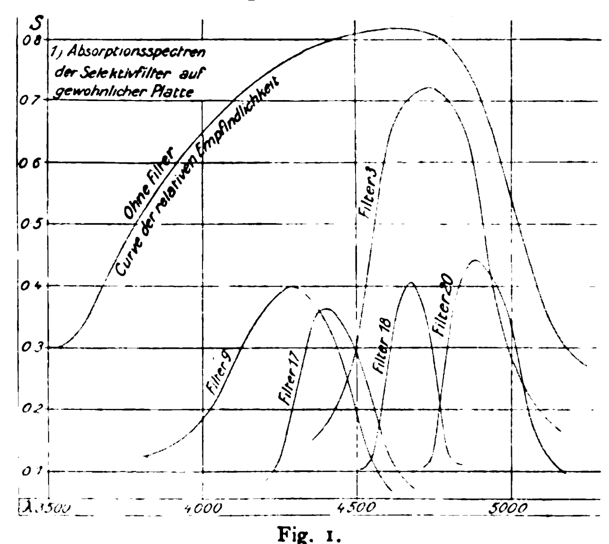


Fig. 1.

gegebenen Durchlässigkeitskurven ergaben sich auf dem angedeuteten Wege folgende effektive Wellenlängen:

Filter	gewöhnliche Platte		orthochromatische Platte	
	$\lambda_{eff.}$	kombiniert mit Dämpfungsscheibe	$\lambda_{eff.}$	kombiniert mit Dämpfungsscheibe
3	4745 A.-E.	$A + D$	—	—
6	—	—	5825 A.-E.	—
9	4280 „	A	4190 „	A_1 oder A
17	4415 „	A_1	4625 „	A_1
18	4685 „	—	4890 „	—
20	4915 „	A	5250 „	A_1
22	—	—	5500 „	A_1
23	—	—	5540 „	A
24	—	—	5620 „	A_1
25	—	—	5805 „	A_1
Lampe ohne Filter	4480 „	$C + E$	5175 „	$C + E$

Es ist klar, daß bei Untersuchungen des Gradationsverlaufes in verschiedenen Spektralbereichen Gleichheit der Entwicklung und Gleichheit der Expositionszeiten für alle zu vergleichenden Helligkeitsskalen unbedingt erforderlich ist. Die bereits erwähnte Verschiebbarkeit der Platte in der Photometerkassette, welche die Aufnahme von sechs Helligkeitsskalen nebeneinander auf derselben Platte ermöglicht, bot zunächst die absolute Garantie gleicher Entwicklung

für eine solche Skalenreihe. Dem gleichzeitigen Erfordernis gleicher Expositionszeiten und der Erzielung möglichst gleicher Schwärzungsbereiche bei allen zu vergleichenden Skalen konnte aber bei der verschiedenen Gesamtdurchlässigkeit der einzelnen Selektivfilter gegeneinander nur durch entsprechende Abdämpfung der Photometerlampe Rechnung getragen werden. Diese Abdämpfung konnte wieder zweckmäßig mit Hilfe der schon oben erwähnten Dämpfungsscheiben vorgenommen werden, umsomehr, als sich ja, wie dort erwähnt, für dieselben im Rahmen unserer Versuchsanordnung weder ein Einfluß des Callierschen Phänomens, noch eine nennenswerte Abweichung von der neutralen Schwärzung ergeben hatte. In der eben gegebenen Tabelle der effektiven Wellenlängen der Filter sind gleichzeitig schon die Dämpfungsscheiben angegeben, mit denen sie kombiniert werden mußten, wenn das Licht der Photometerlampe bei gleicher mittlerer Expositionszeit von 10 Minuten und gleicher Entwicklung auch annähernd gleiche Schwärzungsbereiche für die einzelnen Helligkeitsskalen ergeben sollte.

Bei der Auswertung der zum Zweck der Untersuchung des spektralen Gradationsverlaufes aufgenommenen Platten wurde zunächst jede Helligkeitsskala unter dem Mikrophotometer zweimal unabhängig photometriert, sodann die erhaltenen Mittelwerte der beiden Keileinstellungen in Opazitäten umgesetzt. Hierauf wurden stets noch je zwei aufeinanderfolgende Löcher des Röhrenphotometers gemittelt und die Faktoren a, b, c der Gleichung

$$S = a + bm + cm^2$$

nun mit Hilfe der durch die so entstandenen fünf Helligkeits- und fünf Opazitätswerte gegebenen fünf Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate strenge gerechnet.

Um zu zeigen, daß die eben angesetzte Gleichung zwischen S und m für den untersuchten Schwärzungsbereich stets ausreicht, die beobachtete Schwärzungskurve innerhalb der Meßfehler genau dar-

Darstellung der an der Elkoplatte beobachteten S-Mittel durch die unten gegebenen Gleichungen $S = a + bm + cm^2$ im Sinne Beob.-Rechnung.

Helligkeit		Darstellung in der effektiven Wellenlänge					
Nr.	m	4280	4415	4480	4685	4745	4915
1	−0,057	+0,003	+0,004	−0,002	+0,008	−0,009	0,000
2	−0,707	−0,006	−0,004	+0,006	−0,017	+0,005	+0,006
3	−1,400	0,000	−0,010	−0,003	+0,006	+0,013	−0,016
4	−2,130	+0,005	+0,016	−0,002	+0,010	0,000	+0,018
5	−2,730	−0,003	−0,007	+0,002	−0,006	−0,008	−0,007
$[vv] =$		0,00008	0,00044	0,00006	0,00053	0,00034	0,00067

zustellen, füge ich hier die Darstellung der beobachteten S-Mittel durch die Gleichungen im Sinne v = Beob.-Rechnung für eine der untersuchten Plattensorten (Langers Elkoplatte) hier in extenso bei, gebe dann aber bei den anderen Plattensorten der Kürze halber nur die Summeo $[vv]$ der Quadrate dieser übrigbleibenden Fehler.

In der nun folgenden Tabelle sind die ermittelten Schwärzungskurven

$$S = a + bm + cm^2,$$

sowie die sich aus ihnen ergebenden Gradationswerte

$$G = \frac{dS}{dm} = b + 2cm$$

zusammen mit den Summen der Quadrate der übrigbleibenden Fehler übersichtlich zusammengestellt. Vorausgreifend sei schon hier bemerkt, daß sich im gegebenen Schwärzungsbereich für die Seedplatte die gerade Schwärzungslinie $S = a + bm$ als völlig ausreichend erwiesen hat, insofern, als bei dieser Plattensorte eine Verbesserung der Darstellung durch die Mitnahme des dritten quadratischen Gliedes nicht zu erzielen war.[5])

Plattensorte: Elko-Ultraplatte; Emulsion Nr. 8951 [Metol-Pyro].

Filter	$\lambda_{eff.}$	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4280 A.-E.	$S=0{,}2451-0{,}2037\,m+0{,}0139\,m^2$	$G=-0{,}2037+0{,}0278\,m$	0,00008
17	4415 „	$S=0{,}1731-0{,}1610\,m+0{,}0278\,m^2$	$G=-0{,}1610+0{,}0556\,m$	0,00044
ohne	4480 „	$S=0{,}1606-0{,}1371\,m+0{,}0297\,m^2$	$G=-0{,}1371+0{,}0594\,m$	0,00006
18	4685 „	$S=0{,}1929-0{,}1440\,m+0{,}0321\,m^2$	$G=-0{,}1440+0{,}0642\,m$	0,00052
3	4745 „	$S=0{,}1883-0{,}1231\,m+0{,}0357\,m^2$	$G=-0{,}1231+0{,}0714\,m$	0,00034
20	4915 „	$S=0{,}1325-0{,}0900\,m+0{,}0465\,m^2$	$G=-0{,}0900+0{,}0930\,m$	0,00056

Plattensorte: Agfa Spezial; Emulsion Nr. 1432 [Metol-Pyro].

Filter	$\lambda_{eff.}$	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4280 A.-E.	$S=0{,}2984-0{,}1543\,m+0{,}0063\,m^2$	$G=-0{,}1543+0{,}0126\,m$	0,00017
17	4415 „	$S=0{,}2381-0{,}1191\,m+0{,}0170\,m^2$	$G=-0{,}1191+0{,}0340\,m$	0,00020
ohne	4480 „	$S=0{,}2273-0{,}1002\,m+0{,}0242\,m^2$	$G=-0{,}1002+0{,}0484\,m$	0,00009
18	4685 „	$S=0{,}2576-0{,}1283\,m+0{,}0119\,m^2$	$G=-0{,}1283+0{,}0238\,m$	0,00011
3	4745 „	$S=0{,}2465-0{,}1445\,m+0{,}0071\,m^2$	$G=-0{,}1445+0{,}0142\,m$	0,00004
20	4915 „	$S=0{,}2575-0{,}1283\,m+0{,}0119\,m^2$	$G=-0{,}1283+0{,}0238\,m$	0,00012

Plattensorte: Agfa Isolar; Emulsion Nr. 21563 [Metol-Pyro].

Filter	$\lambda_{eff.}$	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4280 A.-E.	$S=0{,}3571-0{,}1202\,m+0{,}0510\,m^2$	$G=-0{,}1202+0{,}1020\,m$	0,00025
17	4415 „	$S=0{,}2950-0{,}0291\,m+0{,}0659\,m^2$	$G=-0{,}0291+0{,}1318\,m$	0,00072
18	4685 „	$S=0{,}3145-0{,}0341\,m+0{,}0503\,m^2$	$G=-0{,}0341+0{,}1006\,m$	0,00016
3	4745 „	$S=0{,}2815-0{,}0155\,m+0{,}0549\,m^2$	$G=-0{,}0155+0{,}1098\,m$	0,00094
20	4915 „	$S=0{,}2578-0{,}0053\,m+0{,}0530\,m^2$	$G=-0{,}0053+0{,}1060\,m$	0,00018

Plattensorte: Seed 27; Emulsion Nr. 12997 [Metol-Pyro].

Filter	$\lambda_{eff.}$	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4280 A.-E.	$S = 0{,}1593 - 0{,}1296\,m$	$G = -0{,}1296$	0,00006
17	4415 „	$S = 0{,}1537 - 0{,}1201\,m$	$G = -0{,}1201$	0,00036
18	4685 „	$S = 0{,}1647 - 0{,}1271\,m$	$G = -0{,}1271$	0,00058
3	4745 „	$S = 0{,}1996 - 0{,}1236\,m$	$G = -0{,}1236$	0,00036
20	4915 „	$S = 0{,}2312 - 0{,}1213\,m$	$G = -0{,}1213$	0,00150

Plattensorte: Seed 30; Emulsion Nr. 18998 [Metol-Pyro].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4280 A.-E.	$S = 0,2585 - 0,0976\,m$	$G = -0,0976$	0,00008
17	4415 „	$S = 0,2225 - 0,0909\,m$	$G = -0,0909$	0,00028
18	4685 „	$S = 0,2677 - 0,0835\,m$	$G = -0,0835$	0,00004
3	4745 „	$S = 0,2307 - 0,0949\,m$	$G = -0,0949$	0,00008
20	4915 „	$S = 0,2701 - 0,0895\,m$	$G = -0,0895$	0,00055

Plattensorte: Agfa Chromo; Emulsion Nr. 14191.

1. Platte [Metol-Pyro].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4190 A.-E.	$S=0,2659-0,1693\,m+0,0656\,m^2$	$G=-0,1693+0,1312\,m$	0,00015
17	4625 „	$S=0,2460-0,0854\,m+0,0787\,m^2$	$G=-0,0854+0,1574\,m$	0,00009
18	4890 „	$S=0,2203-0,1179\,m+0,0077\,m^2$	$G=-0,1179+0,1354\,m$	0,00015
ohne	5175 „	$S=0,1835-0,0655\,m+0,0763\,m^2$	$G=-0,0655+0,1526\,m$	0,00011
20	5250 „	$S=0,2758-0,2769\,m+0,0420\,m^2$	$G=-0,2769+0,0840\,m$	0,00146
23	5540 „	$S=0,2123-0,0977\,m+0,0850\,m^2$	$G=-0,0977+0,1700\,m$	0,00014

2. Platte [Ortol].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4190 A.-E.	$S=0,1315-0,1104\,m+0,0407\,m^2$	$G=-0,1104+0,0814\,m$	0,00079
ohne	5175 „	$S=0,1697-0,1328\,m+0,0509\,m^2$	$G=-0,1328+0,1018\,m$	0,00026
22	5500 „	$S=0,2619-0,2707\,m+0,0157\,m^2$	$G=-0,2707+0,0314\,m$	0,00004
24	5620 „	$S=0,2100-0,1721\,m+0,0501\,m^2$	$G=-0,1721+0,1002\,m$	0,00023
25	5805 „	$S=0,2562-0,2884\,m+0,0151\,m^2$	$G=-0,2884+0,0302\,m$	0,00047

Plattensorte: Perorto Grünsiegel; Emulsion Nr. 10170.

1. Platte [Ortol].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4190 A.-E.	$S=0,3757-0,0959\,m+0,0366\,m^2$	$G=-0,0959+0,0732\,m$	0,00005
17	4625 „	$S=0,3909-0,0639\,m+0,0538\,m^2$	$G=-0,0639+0,1076\,m$	0,00011
18	4890 „	$S=0,4004-0,0225\,m+0,0615\,m^2$	$G=-0,0225+0,1230\,m$	0,00006
ohne	5175 „	$S=0,4272-0,0924\,m+0,0522\,m^2$	$G=-0,0924+0,1044\,m$	0,00072
20	5250 „	$S=0,4015-0,0642\,m+0,0592\,m^2$	$G=-0,0642+0,1184\,m$	0,00023
23	5540 „	$S=0,4138-0,0869\,m+0,0554\,m^2$	$G=-0,0869+0,1108\,m$	0,00022

2. Platte [Ortol].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4190 A.-E.	$S=0,2699-0,0900\,m+0,0283\,m^2$	$G=-0,0900+0,0566\,m$	0,00018
22	5500 „	$S=0,3486-0,1536\,m+0,0258\,m^2$	$G=-0,1536+0,0516\,m$	0,00071
25	5805 „	$S=0,3528-0,1375\,m+0,0281\,m^2$	$G=-0,1375+0,0562\,m$	0,00019
6	5825 „	$S=0,5830-0,2858\,m+0,0262\,m^2$	$G=-0,2858+0,0524\,m$	0,00028

Plattensorte: Color; Emulsion Nr. 5799.

1. Platte [Ortol].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4190 A.-E.	$S=0,1447-0,0723\,m+0,0410\,m^2$	$G=-0,0723+0,0820\,m$	0,00035
17	4625 „	$S=0,1609-0,0818\,m+0,0478\,m^2$	$G=-0,0818+0,0956\,m$	0,00048
18	4890 „	$S=0,1496-0,0367\,m+0,0726\,m^2$	$G=-0,0367+0,1452\,m$	0,00030
ohne	5175 „	$S=0,1874-0,0367\,m+0,0919\,m^2$	$G=-0,0367+0,1838\,m$	0,00025
20	5250 „	$S=0,1803-0,1258\,m+0,0649\,m^2$	$G=-0,1258+0,1298\,m$	0,00012

2. Platte [Ortol].

Filter	λ_{eff}	Schwärzungskurve	Gradation	$[vv]$
9	4190 A.-E.	$S=0,1322-0,0959\,m+0,0403\,m^2$	$G=-0,0959+0,0806\,m$	0,00023
22	5500 „	$S=0,2497-0,2708\,m+0,0322\,m^2$	$G=-0,2708+0,0644\,m$	0,00027
24	5620 „	$S=0,1966-0,2159\,m+0,0403\,m^2$	$G=-0,2159+0,0806\,m$	0,00001
25	5805 „	$S=0,2446-0,2165\,m+0,0492\,m^2$	$G=-0,2165+0,0984\,m$	0,00008
6	5825 „	$S=0,5813-0,4604\,m-0,0398\,m^2$	$G=-0,4604-0,0796\,m$	0,00038

Ein Vergleich der gradativen Eigenschaften verschiedener Schwärzungskurven miteinander kann nur an Kurvenpunkten erfolgen, die durch irgendeine gemeinsame Bedingung ihrer Lage auf den Kurven

nach definiert sind. Zur Definition solcher homologer Kurvenstellen kommen aber nur Parallele zu den beiden Koordinatenachsen in Betracht, in einem Koordinatensystem mit Schwärzung und Intensitätslogarithmus als Achsen also nur Stellen gleicher Intensität oder Stellen gleicher Schwärzung. Stellen gleicher Intensität könnten aber überhaupt nur dann in Vergleich gebracht werden, wenn die Strahlungseigenschaften der Photometerlampe als Funktion der Wellenlänge gegeben und wenn die relativen Absorptionen der

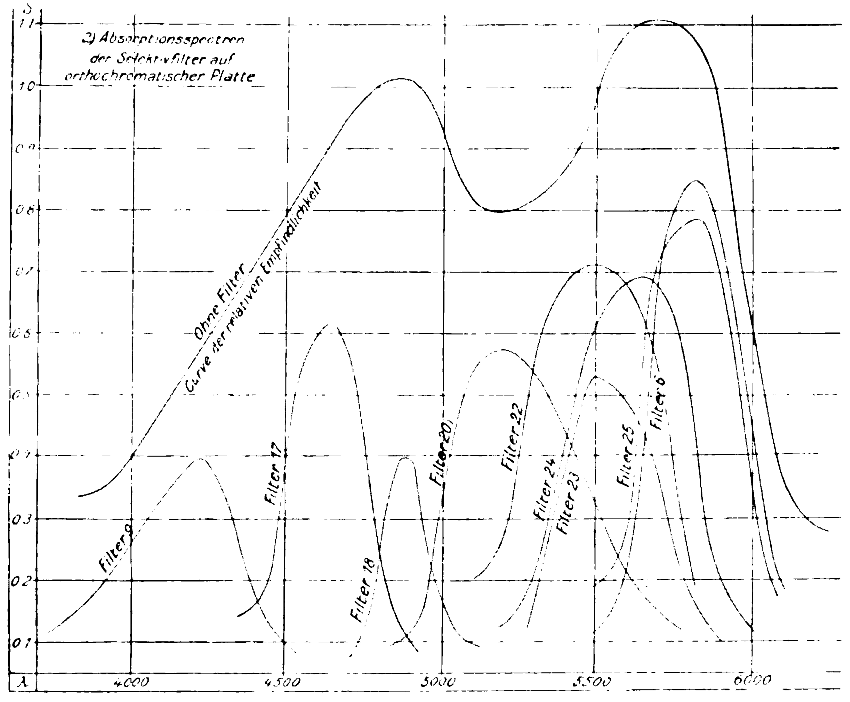


Fig. 2.

Filter gegeneinander unter Zugrundelegung dieser Strahlungseigenschaften bestimmt worden wären. Nun ist aber zudem noch die absolute Plattenempfindlichkeit stark abhängig von der Wellenlänge und die Unterlegung gleicher Intensitäten würde daher die beiden eingangs gestellten Postulate möglichst gleicher Schwärzung bei gleicher Entwicklung kaum in wünschenswerter Weise erfüllen lassen. Es kommen also nur Stellen gleicher Schwärzung in Erwägung.

Zur Vergleichung der Kurven miteinander bezüglich ihrer Gradationswerte habe ich die Stelle einer gleichen mittleren Schwärzung $S = 0{,}6$ gewählt. Mit diesem Wert ergeben die eben tabulierten Schwärzungsgleichungen sofort und unzweideutig die zugehörigen

m-Werte, und diese letzteren nach Einsetzung in die entsprechenden Gleichungen für G die Tangenten der Kurvenneigung gegen die Abszissenachse oder die Gradationen für diese, auf allen Kurven homologen Kurvenpunkte. Die so erhaltenen Zahlenwerte sind zur Konstruktion der Kurven des Zusammenhanges zwischen Gradation und Wellenlänge auf Fig. 2, 4 und 5 in Verwendung gekommen.

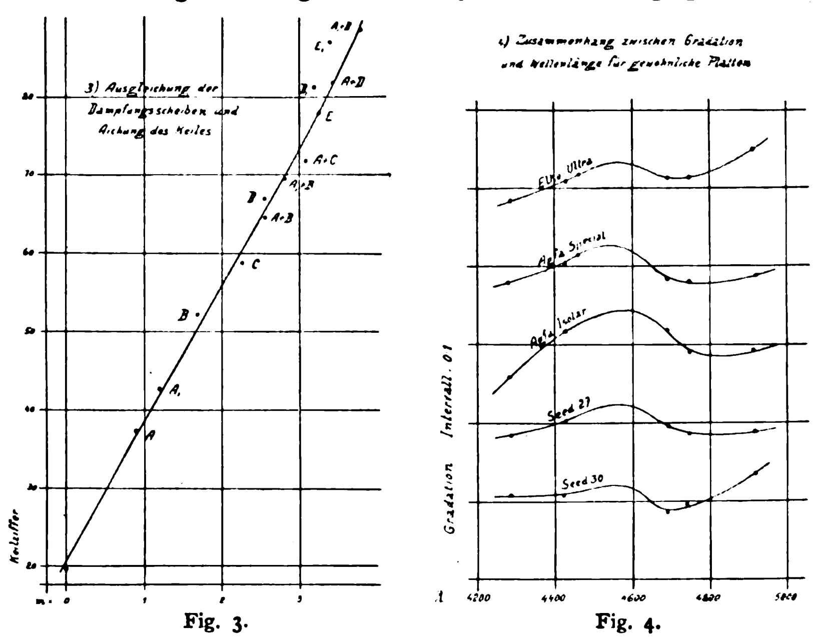


Fig. 3. Fig. 4.

Nun umfassen aber die Untersuchungen an den orthochromatischen Plattensorten des vergrößerten Wellenlängenbereiches wegen immer je zwei Platten, und es mußte also ein Weg gefunden werden, auf dem die Gradationswerte für die eine Platte vergleichbar gemacht werden konnten mit den Werten für die andere Platte. Unserer Definition entsprechend erhalten wir die Gradation als die Tangente eines Neigungswinkels. Enthalten daher beide Platten gemeinsame, d. h., mit demselben Filter erzielte Schwärzungskurven, so ergibt sich eine einfache Möglichkeit, beide Platten aufeinander zu reduzieren, darin, daß man die den Gradationswerten auf der einen Platte entsprechenden Gradationswinkel um die Differenz der Gradationswinkel korrigiert, die sich auf beiden Platten für die gemeinsame Kurve ergeben. Mathematisch bedeutet diese Art der Reduktion nichts anderes als eine Drehung des Kurvensystems der einen Platte in der Koordinatenebene um einen durch diese Gradationswinkeldifferenz für die gemeinsame Kurve gegebenen Betrag, so daß die den beiden Plat-

ten gemeinsamen Kurven zum Zusammenfallen kommen. Und daß diese Reduktionsmethode zulässig ist, zeigt im weiteren der damit erzielte gute Anschluß der Gradationen beider Platten aneinander, selbst für den Fall, daß die Entwicklung beider Platten nicht gleichartig war.

In den beiden folgenden Täfelchen sind die Gradationsbeträge zusammengestellt, wie sie sich für die gemeinsame Schwärzung $S = 0{,}6$ aus den oben tabulierten Schwärzungskurven und Gradationsgleichungen ergeben haben.

A) Gewöhnliche Platten.

Plattensorte	$\lambda_{eff.}$	Gradation für $S = 0{,}6$	Plattensorte	$\lambda_{eff.}$	Gradation für $S = 0{,}6$
Elko-Ultra-Platte	4280 A.-E.	−0,2374	Seed 27	4280 A.-E.	−0,1183
	4415 „	−0,2709		4415 „	−0,1296
	4460 „	−0,2760		4685 „	−0,1271
	4685 „	−0,2702		4745 „	−0,1236
	4745 „	−0,2719		4915 „	−0,1213
	4915 „	−0.3083			
Agfa-Spezial	4280 A.-E.	−0,1772	Seed 30	4280 A.-E.	−0,1055
	4415 „	−0,1970		4415 „	−0,1021
	4460 „	−0,2148		4685 „	−0,0760
	4685 „	−0,1810		4745 „	−0,0957
	4745 „	−0,1758		4915 „	−0,1286
	4915 „	−0,1810			
Agfa-Isolar	4280 A.-E.	−0,2530			
	4415 „	−0,2849			
	4685 „	−0,2930			
	4745 „	−0,2650			
	4915 „	−0,2683			

B) Orthochromatische Platten.

Plattensorte	$\lambda_{eff.}$	Gradation für $S = 0{,}6$		Plattensorte	$\lambda_{eff.}$	Gradation für $S = 0{,}6$	
		direkte Werte	auf Platte 1 reduzierte Werte			direkte Werte	auf Platte 1 reduzierte Werte
Agfa Chromo (Platte 1)	4190 A.-E.	−0,3412		Color (Platte 1)	4190 A.-E.	−0,2828	
	4625 „	−0,3316			4625 „	−0,3010	
	4890 „	−0,3416			4890 „	−0,3635	
	5175 „	−0,3625			5175 „	−0,3912	
	5250 „	−0,3622			5250 „	−0,3532	
	5540 „	−0,3745					
Agfa Chromo (Platte 2)	4190 A.-E.	−0,3084	−0,3412	Color (Platte 2)	4190 A.-E.	−0,3028	−0,2828
	5175 „	−0,3245	−0,3576		5500 „	−0,3441	−0,3236
	5500 „	−0,6381	−0,6807		5620 „	−0,3341	−0,3134
	5620 „	−0,3283	−0,3615		5805 „	−0,3418	−0,3214
	5805 „	−0,6284	−0,6706		5825 „	−0,4930	−0,4699
Perorto-Grünsiegel (Platte 1)	4190 A.-E.	−0,2050		Perorto-Grünsiegel (Platte 2)	4190 A.-E.	−0,2132	−0,2050
	4625 „	−0,2215			5500 „	−0,2226	−0,2144
	4890 „	−0,2224			5805 „	−0,2161	−0,2074
	5175 „	−0,2160			5825 „	−0,2827	−0,2743
	5250 „	−0,2262					
	5540 „	−0,2210					

Hält man die mit den Zahlen dieser Tabellen auf Fig. 2, 4 zunächst für die gewöhnlichen Platten zusammengestellten Kurven des Zusammenhanges zwischen Gradation und Wellenlängen vergleichend gegeneinander, so ergibt sich, daß die Gradation, aus dem kurzwelligen, ultravioletten Teil des Spektrums herauskommend, zunächst ansteigt bis zu derjenigen Wellenlänge, wo sich im normalen, also Gitterspektrum Strahlungsintensität der Photometerlampe und absolute Plattenempfindlichkeit zum spektralen Schwärzungsmaximum

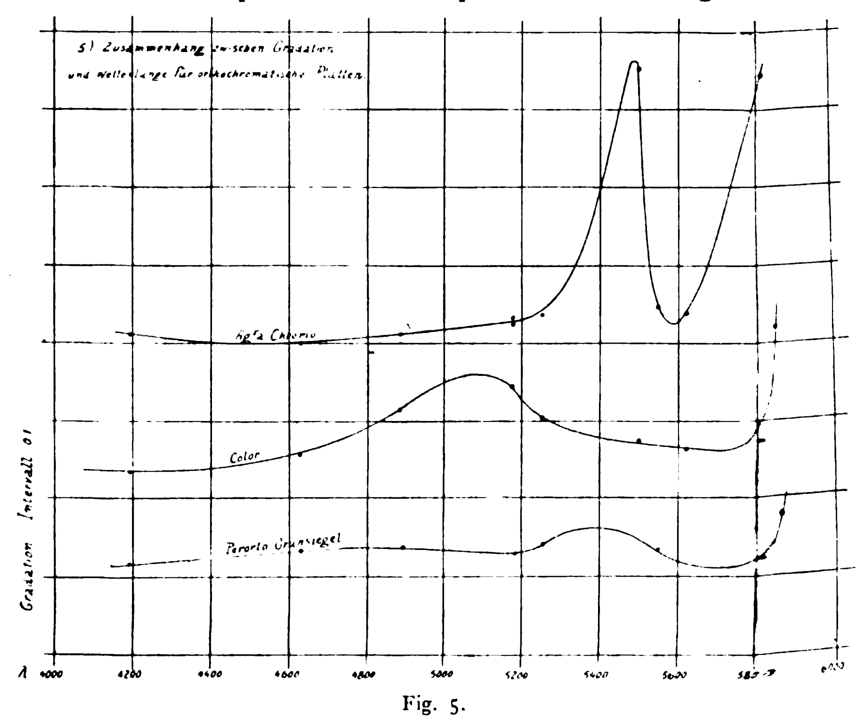


Fig. 5.

kombinieren, in unserem Falle also bis zur Wellenlänge von ungefähr $\lambda 4500 - \lambda 4600$. Von dort fällt der Gradationswert zunächst wieder ab und erreicht ein sekundäres Minimum dort, wo die Empfindlichkeit der Platte nachzulassen beginnt, also etwa bei $\lambda 4900$, um dann weiterhin in dem bis fast $\lambda 5200$ reichenden Gebiet des rapiden Empfindlichkeitsabfalles neuerlich und ebenso rasch anzusteigen, wie die Empfindlichkeit abnimmt. Und dieses neuerliche rasche Anwachsen der Gradation darf hier gewiß nicht aus einer Wirkung der Unterexposition erklärt werden, da ja bei den Versuchen durch Wahl der Dämpfungsscheiben stets darauf Bedacht genommen worden ist, daß bei gleicher Expositionszeit und gleicher Entwicklung alle Skalen nahe die gleiche Schwärzung ergeben, daß

also stets nur Skalen zur Untersuchung kommen, die in gleichem Maße ausexponiert sind.

Das Gradationsmaximum an der Stelle größter Schwärzung im Gitterspektrum der verwendeten Lichtquelle ist bei allen untersuchten Plattensorten mit Ausnahme von Seed 30 deutlich vorhanden. Bei Seed 30 scheint es derart flach zu sein, daß man praktisch von einer Unabhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge im Bereich normaler Plattenempfindlichkeit sprechen könnte.

Geht man auf Stellen irgendeiner anderen gleichen Schwärzung über, nähert man sich also auf den Schwärzungskurven entweder dem Gebiet der Unter- oder dem der Überexposition, so tritt bei allen Plattensorten, wo die Gradation von m abhängig ist, eine Änderung ein im angedeuteten Verlauf des Zusammenhanges zwischen Gradation und Wellenlänge. Ein Übergang auf schwächere Schwärzungen gibt eine Verflachung, ein Schritt zu größeren Schwärzungen eine Erhöhung des Gradationsmaximums an der Stelle größter relativer Plattenempfindlichkeit. Unsere Schwärzungskurven umfassen also im allgemeinen, was ja auch schon ihre mathematische Form deutlich besagt, von ihrer bekannten S-förmigen Gesamtkrümmung lediglich den aus dem Gebiet der schädlichen Unterexposition in den Bereich der brauchbaren normalen Expositionen ansteigenden ersten Bogen. Die beiden Agfa-Platten mit ihrer insbesonders bei der Spezialsorte so langgestreckten Schwärzungskurve zeigen nun noch an der Stelle gleicher Schwärzung von $S = 0{,}4$ ein allerdings flaches, aber noch immer deutliches Gradationsmaximum am spektralen Ort größter relativer Plattenempfindlichkeit, während die Elko-Platte, deren Schwärzungskurve ein äußerst kurzes S darstellt, mit dieser Schwärzung 0,4 bereits stark an das Gebiet schädlicher Unterexposition heranreichend, dort fast gar keine Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge, wo nicht gar ein Minimum der Gradation an der Stelle größter Plattenempfindlichkeit ergibt. Berücksichtigt man noch, daß die Schwärzungen an den beiden Seed-Platten durch eine gerade Linie darstellbar waren, daß wir dort also in den mittleren Teil der S-förmigen Schwärzungskurve getroffen haben, der über eine kurze Strecke weg geradlinig verläuft, so ergeben sich folgende allgemeine Schlüsse betreffs der Abhängigkeit des wellenlängenmäßigen Gradationsverlaufes von der Kurvenstelle, also von der Schwärzung: Das Gradationsmaximum an der Stelle größter relativer Plattenempfindlichkeit ist seiner Höhe nach abhängig von dem Ort der betreffenden Stellen gleicher Schwärzung auf der Schwärzungskurve selbst. Auf dem mittleren,

fast geradlinigen Teil der Schwärzungskurve ist die Gradation naturgemäß von m, also auch von S unabhängig und in diesem Gebiet normaler Exposition ändert sich der Zusammenhang zwischen Gradation und Wellenlänge daher weder mit der Schwärzung, noch nach der Intensität. Beim Übergang auf immer schwächere Schwärzungen, also beim Übergang in das Gebiet der Unterexpositionen wird das Gradationsmaximum an der Stelle höchster relativer Plattenempfindlichkeit immer flacher, um bei starker Annäherung an den unteren Endpunkt der Schwärzungskurve schließlich in ein Gradationsminimum überzugehen.

Im allgemeinen stehen diese Resultate in gutem Einklang sowohl mit den Erfahrungen bezüglich des Gradationsverlaufes auf der Schwärzungskurve selbst, als auch mit den wenigen Angaben über den Zusammenhang zwischen Gradation und Wellenlänge. Letztere besagen fast stets, daß die Kurve dieses Zusammenhanges an der Stelle größter Plattenempfindlichkeit einen Umkehrpunkt besitze. Unter der Stelle größter Plattenempfindlichkeit versteht man dabei stets die Stelle größter Schwärzung im Gitterspektrum, also das, was hier mit Rücksicht auf die verschiedenen Strahlungseigenschaften verschiedener Lichtquellen, richtiger als die Stelle größter relativer Plattenempfindlichkeit gegen die verwendete Lichtquelle bezeichnet wurde, zum Unterschied von der Wellenlänge größter absoluter Plattenempfindlichkeit, welche sich ergeben würde, wenn eine Lichtquelle, deren Strahlungsintensität über alle Wellenlängen hin gleich ist, also ein unendlich heißer Strahler benutzt werden würde.

Von besonderem Interesse ist der Gradationsverlauf bei den orthochromatischen Platten. Er hängt eng zusammen mit der Wirkung des Sensibilisators. Die Kurve der relativen Empfindlichkeit der Colorplatte, die ja gleichbedeutend ist mit der auf Fig. 1 gegebenen Schwärzungskurve des Gitterspektrums der Photometerlampe ohne Zwischenschaltung eines Selektivfilters, zeigt den bekannten Grünsattel in seiner tiefsten Einsenkung bei etwa λ 5200 — λ 5300. Der im allgemeinen kaum viel Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigende normale Gradationsverlauf der gewöhnlichen Platte — die an solchen Platten gefundenen Unterschiede der verschiedenen Wellenlängen zukommenden Gradationen sind ja nur geringe —, erscheint durch die Sensibilisation bis fast zur tiefsten Einsenkung dieses Grünsattels verlängert. Im Grünsattel selbst, also an der Stelle, wo die Plattenempfindlichkeit rapid aussetzt, steigt die Gradation zu einem äußerst steilen Maximum an, um zu der Stelle des durch die Sensibilisation bewirkten zweiten Empfindlichkeitsmaximums der

Platte im Gelb ebenso steil wieder abzufallen und an dieser Stelle selbst, also etwa bei λ 5600—λ 5700 wieder den normalen Mittelwert, den die Gradation im blauen Teil des Spektrums ergibt, zu erreichen. Mit dem neuerlichen Abfall der Plattenempfindlichkeit bei etwa λ 5800 erfolgt gleichzeitig ein neuerliches rasches Ansteigen der Gradation. Ähnliche Verhältnisse zeigen die hier ebenfalls untersuchten Plattensorten Agfa-Chromo und Perorto-Grünsiegel. Speziell die Letztere nähert sich ihren gradativen Eigenschaften nach ganz bedeutend der Colorplatte, nur ist das im Grünsattel an derselben spektralen Stelle wie bei der Colorplatte einsetzende Gradationsmaximum anscheinend nicht so steil, wie bei dieser letzteren. Auch die Agfa-Chromo-Platte zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Das flache Gradationsmaximum liegt bei ihr etwas weiter im Blaugrün, die Blaugradation der gewöhnlichen Platte ist also hier nicht verlängert; dafür ist der sekundäre Bereich normaler Gradation im sensibilisierten Teil in der Richtung der kürzeren Wellenlängen weiter ausgedehnt.

Als gemeinsames Resultat der Untersuchungen an den orthochromatischen Platten scheint also zu folgen, daß an denjenigen Stellen des Spektrums, die infolge der Sensibilisation eine der Blauempfindlichkeit der Platte äquivalente Empfindlichkeit annehmen, auch der Gradationsverlauf ein dem Verlauf der Gradation im blauen Teil des Spektrums äquivalenter wird.

Die Wirkung der Gelbscheibe beruht also bei gewöhnlichen Plattensorten mit ihrem ziemlich flachen Verlauf der Gradationswerte nach der Wellenlänge offenbar lediglich darin, daß die Gelbscheibe den viel blau reflektierenden Nebel aus der Landschaft entfernt, die Landschaft also klarer macht, bei orthochromatischen Platten aber sicher noch in dem Umstand, daß durch sie aus dem nutzbaren Gesamtbereich des Spektrums ein Teil normaler Gradation am blauen Ende entfernt und dadurch das Verhältnis zwischen der Summe der Gebiete normaler Gradation im Blau und Gelb zur Strecke abnormal gesteigerter Gradation an den Hängen des Grünsattels verkleinert, der Mittelwert der Gradation also erhöht wird, und daß gerade durch die Gelbscheibe das vorherrschende Grün der Landschaft, dem die steilere Gradation entspricht, zur Mitwirkung bei der Bildbildung herangezogen erscheint.

Infolge der durch den Krieg gegebenen Verhältnisse war die Beschaffung verschiedener Plattensorten derart erschwert, wo nicht ganz unmöglich, daß die vorliegenden Untersuchungen, die teilweise mit bereits vorhandenen Plattenbeständen bewerkstelligt worden

sind, nicht weiter ausgedehnt werden konnten. Die hier gefundenen Eigentümlichkeiten sind übrigens derart generell und bei allen untersuchten Plattensorten stets in gleicher Weise aufgetreten, daß eine Untersuchung noch weiterer Plattenmarken das Endresultat wohl kaum beeinträchtigt hätte.

Anmerkungen.

1) Die Absorptionsspektren einer Reihe von Anilinfarben und die Selektion einzelner Teile des Spektrums durch Gelatinefilter von Adolf Hnatek. Diese Zeitschrift **15.** 133.

2) Dr. G. Eberhard-Potsdam: Über die Verwendung des Spurgeschen Röhrenphotometers für exakte photometrische Messungen. Jahrb. für Photographie und Reproduktionstechnik 1911.

3) André Callier: Absorption und Diffusion des Lichtes in der entwickelten photographischen Platte, nach Messungen mit dem Martensschen Polarisationsphotometer. Diese Zeitschrift **7.** 257.

4) Siehe 1).

5) Das negative Zeichen des Faktors b in den Schwärzungsgleichungen und die negativen Werte für G sind durch die Gleichung $m = -2,5 \log J$ bedingt, welche besagt, daß Intensität und astronomische Größenklasse einander verkehrt proportional laufen. Würde man schreiben: $m = 2,5 \log J$, so würde das negative Zeichen ohne weitere Änderung der Zahlenwerte selbst verschwinden. Ich habe es vorgezogen, die Größenklasse m in ihrer richtigen astronomischen Bedeutung beizubehalten, da die dabei auftretenden negativen Zeichen ja lediglich den Quadranten ändern, in dem die Schwärzungskurven zu liegen kommen.

(Eingegangen am 18. Oktober 1915.)

Über die vermutete „zerstäubende" Wirkung des Lichtes.

Von
H. Nordenson, Upsala.

In einem früheren Aufsatz[1]) habe ich die Gründe der Annahme einer „zerstäubenden" Wirkung des Lichtes näher geprüft.

Ich stellte dabei zuerst die Frage auf, ob das Licht Dispersionsvorgänge hervorrufe, und zweitens, wenn dies der Fall sei, ob es sich um eine direkte mechanisch-physikalische Lichtwirkung handle, oder nur um sekundäre Strukturänderungen, das Resultat chemischer Umwandlungen im Lichte.

Meine Prüfung führte mich zu dem Resultat, daß die vermuteten Dispersionsvorgänge entweder nicht existieren oder als sekundäre Reaktionen gedeutet werden müssen. Gegen diese meine Resultate hat Lüppo-Cramer neulich mehrere Einwände erhoben.[2])

Er hebt zuerst hervor, daß Doelter in seiner Arbeit: „Das Radium und die Farben" tatsächlich von Zerstäubungswirkungen gesprochen hat, was ich übersehen hätte. In den Fällen, wo Doelter von einer zerstäubenden Wirkung der strahlenden Energie spricht, zitiert er aber nur die früheren Forscher (z. B. Lenard und Wolf), deren Versuche nunmehr gänzlich anders gedeutet werden müssen.

Die hauptsächlichsten Einwände Lüppo-Cramers zugunsten einer Zerstäubung sind die Umwandlungen des Jodsilbers im Lichte und die Ammoniakreifung belichteter Bromsilbergelatineplatten.

Was die Jodsilberumwandlung betrifft, habe ich hervorgehoben, daß die beobachteten Strukturänderungen im Lichte auch anders als eine Zerstäubung gedeutet werden können.

Lüppo-Cramer hält aber an seiner Theorie fest und schreibt: „Von dieser Umwandlung des Jodsilbers habe ich nun vor längerer Zeit gezeigt,[3]) daß man sie in zwei Phasen zerlegen kann:

1. Die eigentliche Zerstäubung, d. h. die aus der erhöhten Löslichkeit zu schließende Erhöhung des Dispersitätsgrades, die noch nicht zu einer sichtbaren Strukturänderung führt.

2. Die Trübung, die dadurch erfolgt, daß sich das durch Belichtung höher dispers gewordene Jodsilber im überschüssigen Jod leichter intermediär löst, wodurch eine Ostwald-Reifung zu größeren Partikelchen zustande kommt. Es stellt dieser Vorgang eine Analogie dar zu den durch Ammoniak entwickelten Bildern auf Bromsilbergelatine."

Lüppo-Cramer weist auch auf die Analogie mit der von ihm studierten Umwandlung des Quecksilberjodids im Lichte hin.[4]) Er ist dabei zu dem interessanten Resultat gelangt, daß der Farbenumschlag gelb-rot im Lichte als eine Reifung (Kornvergrößerung) betrachtet werden muß. Am Ende seines Aufsatzes schließt er aber aus Analogien mit der „so außerordentlich sinnfälligen Zerstäubung des Jodsilbers" und der Ammoniakreifung des Bromsilbers auf eine intermediäre Dispersitätserhöhung, welche der eigentlichen Kornvergrößerung vorangehen soll. Diese Dispersitätserhöhung konnte aber nicht beobachtet werden, und es wurde überhaupt keine experimentelle Stütze dieser Annahme angeführt, sondern nur auf die erwähnten Analogien hingewiesen.

Gehen wir dann zum Jodsilber über, so finden wir, daß Lüppo-Cramer nunmehr zu dem Resultat gekommen ist,[5]) daß die vorher als „mechanische Veränderung" und „Zerstäubung" gedeutete Struktur-

änderung im Lichte nichts anderes ist als eine Reifung, d. h. eine Dispersitätsverminderung.

Um aber die Zerstäubungstheorie, welche mit dieser Beobachtung eine seiner wichtigsten Stütze verliert, nicht ganz verwerfen zu müssen, führt aber Lüppo-Cramer auch hier die Hypothese der intermediären Dispersitätserhöhung ein. Diese konnte aber nicht nachgewiesen werden. Es werden zwar einige Versuche über die Reaktionsfähigkeit des belichteten Jodsilbers ausgeführt und aus diesen Änderungen der Reaktionsfähigkeit auf die Dispersitätserhöhung geschlossen. Es handelt sich aber dabei nur um eine Analogie zur Ammoniakreifung und keinen direkten Beweis. Außerdem weist der Verfasser auf die Analogie mit dem Vorgang beim Quecksilberjodid hin: „Es war anzunehmen, daß, ähnlich wie bei der Umwandlung des Quecksilberjodids durch das Licht auch beim Jodsilber zunächst eine intermediäre Erhöhung des Dispersitätsgrades und darauf die Kondensation zu größeren Teilchen stattfinde."

Der Vorgang beim Quecksilberjodid wird also als Stütze der hypothetischen Annahme einer Zerstäubung beim Jodsilber angeführt. Wir sahen aber oben, daß gerade der Vorgang beim Jodsilber dieselbe hypothetische Annahme beim Quecksilberjodid begründen sollte!

Es bleibt also die Ammoniakreifung des belichteten Bromsilbers als einzige Stütze der Zerstäubungstheorie zurück. Die Tatsache ist die folgende: Werden stark belichtete Bromsilbergelatineplatten mit Ammoniak oder Ammoniakdampf behandelt, so tritt eine Strukturänderung ein, welche auf eine größere Löslichkeit des belichteten Bromsilbers gegenüber dem unbelichteten deutet. Dies soll nun beweisen, daß die belichteten Stellen eine Zerstäubung erlitten haben, weil die Löslichkeit einer Substanz nach Ostwald im allgemeinen mit der Verteilung zunimmt.[6])

Lüppo-Cramer hebt hervor, daß ich seine diesbezüglichen Versuche gänzlich mißverstanden habe, und daß eine Diskussion deshalb nicht möglich sei. Ich hatte verstanden, daß er verschiedene Resultate mit Ammoniakdampf einerseits, mit Ammoniaklösung andererseits erhalten habe, was aber nicht der Fall war. Seine Bemerkung ist also richtig.[7]) Er sieht aber von der Hauptsache ganz ab: Daß dieses Mißverständnis für die Diskussion ohne jeden Belang ist. Ich habe hervorgehoben, daß man die Löslichkeitserhöhung einer Substanz auch anders als durch Zerstäubung erklären hann und deswegen aus der ersteren Tatsache nicht auf die letztere schließen darf. Dagegen hat Lüppo-Cramer

aber nichts einwenden können. Er gibt in der Tat in seinem letzten Aufsatz keinen einzigen Beweis seiner Hypothese, sondern setzt nur Löslichkeitserhöhung mit Dispersitätserhöhung identisch und damit soll die Existenz einer zerstäubenden Wirkung des Lichtes bewiesen sein.[8])

Es ist aber von Interesse zu sehen, daß Lüppo-Cramer selbst nicht immer geglaubt hat, seine Hypothese so einfach beweisen zu können. In dem Aufsatz, wo er die Ammoniakreifung zuerst näher studierte, schreibt er:[9]) „Aus früheren Untersuchungen des Verfassers geht nun mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß auch das Bromsilber der Trockenplatte neben der chemischen auch eine physikalische Veränderung, eine Zerstäubung erleidet. Diese durch das Licht erfolgende Erhöhung des „inneren" Dispersitätsgrades des Bromsilbers scheint mir nur eine Erklärung für die Entwicklung des latenten Bildes durch Ammoniak liefern zu können."

Hier wurde also der Vorgang ausdrücklich auf Grund anderer Beobachtungen, welche damals als Zerstäubungsvorgänge betrachtet wurden, als eine Dispersitätserhöhung gedeutet. Daß jene Beobachtungen nunmehr, wie aus meiner früheren Darstellung[10]) hervorgeht, nicht als Zerstäubungen gedeutet werden können, wird von Lüppo-Cramer ganz außer Acht gelassen. Aber sogar seine eigenen Untersuchungen hat er auch vernachlässigt. Die Veränderungen des Jodsilbers werden bei der Besprechung der Ammoniakreifung besonders zur Stütze der Zerstäubungstheorie hervorgehoben. Wir haben aber eben gesehen, daß Lüppo-Cramer selbst später gezeigt hat, daß diese Erscheinung im Gegenteil in einer Reifung, d. h. Dispersitätsverminderung besteht. Die Hypothese der intermediären Dispersitätserhöhung wurde, wie oben erwähnt, auf Grund der Analogien mit der Ammoniakreifung aufgestellt.

Also: die Hypothese der intermediären Zerstäubung beim Jodsilber wird hauptsächlich auf die Ammoniakreifung gestützt; aber gerade die Veränderungen des Jodsilbers wurden früher als besonderer Beweis der Zerstäubungshypothese bei der Ammoniakreifung angeführt!

Eine nähere Berücksichtigung dieser letzten Aufsätze Lüppo-Cramers zeigt also, daß er nicht nur keine Stütze seiner Zerstäubungshypothese gegeben hat, es geht sogar hervor, daß auch die bisher als Dispersionsvorgang bezeichnete Strukturänderung des Jodsilbers vielmehr als eine Reifung, d. h. Dispersitätsverminderung zu betrachten ist, und daß die

Annahme einer intermediären Zerstäubung eine experimentell völlig unbegründete Hypothese ist.

Wir können also feststellen, daß bis jetzt überhaupt keine dispergierende Wirkungen des Lichtes beobachtet worden sind.

In meinem früheren Aufsatz habe ich gezeigt, daß man die vermutete Zerstäubung des Jodsilbers nicht ohne weiteres auf die photographischen Vorgänge übertragen darf. Nachdem wir nun gesehen haben, daß auch beim Jodsilber keine Zerstäubung stattfindet, fällt diese Frage sogar weg, und auf die Einwände Lüppo-Cramers brauche ich deswegen nicht einzugehen.

Schließlich sei bemerkt, daß Lüppo-Cramer selbst die Annahme einer mechanischen Zerstäubung aufgegeben hat, und seine vermutete intermediäre Zerstäubung als eine sekundäre Erscheinung, „die Folge der Halogenexplosion im Korninnern", also als das Resultat einer chemischen Umwandlung auffaßt. Die Frage hat aber an Interesse verloren, nachdem wir aus den Versuchen Lüppo-Cramers ersehen haben, daß die „zerstäubende" Wirkung des Lichtes überhaupt eine bloße Hypothese ist.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 1. 1915.
2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 125. 1915.
3) Phot. Rundschau 1914, 117.
4) Kolloid-Zeitschr. **13.** 151. 1913.
5) Phot. Rundschau 1914, 117.
6) Kolloid-Zeitschr. **10.** 295. 1912; **11.** 74, 1915.
7) Ich wurde zu meiner Auffassung geführt durch die Tatsache, daß die früheren Forscher, welche diese Erscheinung studiert haben, sämtlich mit Ammoniaklösung das entgegengesetzte Resultat erhielten. Die belichteten Stellen traten als dunkler auf hellerem Grund hervor, was ich als gewöhnliches Bild bezeichnete, gegenüber dem von Lüppo-Cramer bei Ammoniakdampf beobachteten Fall, wo der belichtete Teil heller auf dunklerem Grund erschien.
8) Er spricht z. B. geradezu von der „aus der erhöhten Löslichkeit zu schließenden Erhöhung des Dispersitätsgrades". l. c. S. 126.
9) Kolloid-Zeitschr. **10.** 296. 1912.
10) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 1. 1915.

Upsala, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1916. Heft 10.

Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren.*)

Von

Dr. L. Kilchling.

Mit 7 Figuren im Text.

I. Einleitung.*)

1. Der Serienbegriff.

§ 1. Bandenlinienserien und Kantenserien.

Die Bandenspektren sind ein besonderer Typus von Spektren, in welchen stellenweise viele Linien eng beisammen liegen und sogenannte „Banden" bilden. Bandenspektren treten in Absorption und Emission auf und kommen bei Elementen und bei Verbindungen vor.

Die Bande ist ein Streifen von mehr oder weniger getrennten Linien. Sie erscheint bei kleiner Dispersion in Emission als ein breites helles, in Absorption als dunkles Band; bei stärkerer Auflösung als eine gesetzmäßige Folge von Linien. Nach einer Seite ist sie von einer starken Linie, der Kante, begrenzt. Von der Kante an nimmt die Intensität der Linien meist gleichmäßg ab, man sagt, die Bande ist abschattiert.

Die oft in großer Zahl auftretenden Banden überlagern sich zum Teil, ihre Kanten können gruppenweise beisammen liegen; sie bilden Banden- oder Kantengruppen. So besitzt das in Absorption entstehende Bandenspektrum des Joddampfes etwa 20 solcher Bandengruppen von je drei Banden, das Bandenspektrum von Stickstoff etwa 6 Gruppen von je 3 bis 5 Banden, das Spektrum von Cyan 4 Gruppen von je 3—5 Banden.

Die Linien einer Bande bilden eine regelmäßige Folge. Ihre Zusammengehörigkeit läßt sich mitunter aus der Ähnlichkeit der Intensität und Intensitätsverteilung und vor allem aus ihrer

*) Für vorliegende Arbeit grundlegend sind: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. II. H. M. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913.

Lagerung erkennen. Sie liegen bei der Kante eng gedrängt und je weiter man sich von der Kante entfernt, desto mehr rücken sie auseinander. Da die Bandenlinien sehr rasch lichtschwach werden und ganz verschwinden, lassen sie sich nie sehr weit verfolgen. Eine Reihe von Linien, die im Aussehen und in der Intensitätsverteilung große Ähnlichkeit aufweisen und in augenfällig gesetzmäßigen Abständen aufeinander folgen, bezeichnet man als eine Serie von Linien.

Nicht nur die Linien einer Bande, sondern auch die Kanten verschiedener Banden bilden Serien. Im Bandenspektrum lassen sich demnach zwei Typen von Serien unterscheiden:

1. Bandenlinienserien,[1])
2. Kantenserien.

Für die endgültige Einordnung in die Serie muß die Berechnung zugrunde gelegt werden. Wenn eine große Zahl von Linien sehr nahe beisammen liegt, so kommen für eine bestimmte Serie nach der vorläufigen Einordnung in der Regel mehrere Linien in Betracht. Die Aussonderung der richtigen Linie erfordert eine Berechnung der Abstände mit einer Genauigkeit von 0,1 A.-E. bis 0,01 A.-E. Bei oberflächlicher Zuordnung gerät der Beobachter leicht in eine dicht nebenan parallel laufende Serie.

Es hat sich gezeigt, daß die Darstellung der Seriengesetze eine günstigste Form annimmt, wenn man statt der Wellenlänge der Linie oder Kante ihren reziproken Wert, und zwar $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8 = \nu$, die sogenannte Schwingungszahl, wo λ in A.-E. gemessen ist, zugrunde legt. Sind ν_0, ν_1, ν_2, ν_3 die Schwingungszahlen der Linien 0, 1, 2, 3, so sind die Schwingungsdifferenzen $d_1 = \nu_1 - \nu_0$, $d_2 = \nu_2 - \nu_1$, $d_3 = \nu_3 - \nu_2$. In der Mehrzahl der Fälle genügt die Berechnung und Vergleichung der aufeinanderfolgenden ersten Schwingungsdifferenzen nicht und es müssen die zweiten Schwingungsdifferenzen $d_1' = d_2 - d_1$, $d_2' = d_3 - d_2$, d_3' .... herangezogen werden. In noch schwierigeren Fällen sind noch höhere Schwingungsdifferenzen zu bilden. Alle Schwingungsdifferenzen dürfen keine sprunghafte, sondern müssen stetige Änderung zeigen. Es ist z. B. unzulässig, daß die ersten Schwingungsdifferenzen einen stetigen Gang haben und die zweiten Schwingungsdifferenzen Unstetigkeiten aufweisen. Man wird die Genauigkeit dieser Methode nie höher steigern als die Genauigkeit der Linienmessung. Bei Linien oder Bandenserien sind die Messungsfehler in der Regel kleiner als d,

so daß die zweiten Schwingungsdifferenzen gebildet werden können. Bei den Kantenserien können die Kanten wegen ihrer Unschärfe nicht so genau gemessen werden. Da die Zahl der Kanten klein ist und ihre Abstände groß sind, so ist aber auch eine Verwechslung kaum möglich und es genügt die Berechnung der ersten Differenzen.

Zur Klarlegung obiger Ausführungen und zur übersichtlichen Darstellung des Charakters der Bandenlinienserien und der Kantenserien seien zwei Fälle behandelt und zwar zunächst eine Bandenlinienserie: die Bande $\lambda = 3883{,}55$ des Bandenspektrums von Cyan.

Die Bande $\lambda = 3883{,}55$ des Bandenspektrums von Cyan.

m	λ	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d	d'	d''
0	3883,55	25749,64			
			6,96		
10	82,50	756,60		13,89	
			20,85		0,14
20	79,36	777.45		13,75	
			34,60		0,28
30	74,16	812,05		13,47	
			48,07		0,285
40	66,59	860,12		13,185	
			61,255		0,115
50	57,82	921,375		13,070	
			74,325		0,195
60	46,79	995,70		12,875	
			87,20		0,575
70	33,93	26082,90		12,30	
			99,50		0,280
80	19,36	182,40		12,02	
			111,52		0,315
90	03,16	293,92		11,705	
			123,225		1,450
100	3785,42	417,145		10,255	
			133,48		0,290
110	66,39	550,625		9,965	
			143,445		1,190
120	46,15	694,07		8,775	
			152,22		1,575
130	24,91	846,29		7,20	
			159,42		2,18
140	02,92	27005,71		5,02	
			164,44		2,64
150	3680,51	170,15		2,38	
			166,82		
160	58,05	336,97			
169	38,29	27485,97			

Die Zahl m ist die Ordnungszahl der Linie; λ sind Wellenlängen in Angströmeinheiten.

Die Wellenlängen der Linien sind von H. Kayser und C. Runge[2]) gegeben.

Das Cyanspektrum zeigt 4 Bandengruppen von je 3—5 Banden. Von der Mehrzahl der Kanten gehen mehrere Bandenlinienserien aus, so daß im Cyanspektrum ein außerordentlicher Reichtum von Linien vorhanden ist. Zur Untersuchung ist die auf 0,01 A.-E. genaue und bis zur 169. Linie gemessene Bandenlinienserie ausgewählt, welche neben zwei anderen Serien von der Kante $\lambda = 3883,55$ ausgeht. Ich habe die Schwingungszahlen ν, die Schwingungsdifferenzen d, d' und d'' berechnet. Wegen der großen

Bandenlinienserie $\lambda_0 = 3883,55$ von Cyan.

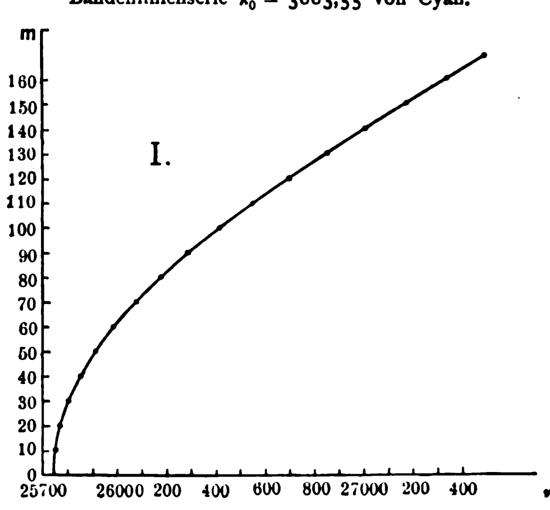


Fig. 1.

Zahl der Linien, die sehr nahe beisammen liegen, erscheint es geboten, immer nur die 10. Linie anzugeben. Infolgedessen sind auch die Schwingungsdifferenzen immer für je 10 Linien berechnet; für jede einzelne Linie können sie aus der Kurve abgelesen werden. Aus diesen Differenzen ergibt sich die Zugehörigkeit der Linien zu der betreffenden Serie. Die Genauigkeit der Einschätzung wird durch die Zusammenfassung von je 10 Linien erhöht.

In der graphischen Darstellung I sind die Werte für ν als Abszissen, die Ordnungszahlen m als Ordinaten abgetragen; in II. und III. sind d und d' Abszissen, die Werte m wieder Ordinaten.

Man bezeichnet den Anfang der Serie, also die Linie, welche

$m = 0$ entspricht, als den Kopf der Serie. Bei $m = 0$ sind die Linien so eng zusammengerückt, daß die Linien mit den Ordnungszahlen $m = 2$ bis $m = 7$ gar nicht getrennt werden konnten. Die ν-Kurve ist am Anfang stark gekrümmt und nähert sich bei höheren Ordnungszahlen einer Geraden.

Die d-Kurve in Figur 2 ist am Anfang fast eine Gerade, biegt aber schon bei etwa $m = 60$ bis $m = 70$ zu einer Kurve um, die bei $m = 152$ ein Maximum der d-Werte hat. Dies zeigt sich, wenn man die ersten Schwingungsdifferenzen von Linie zu Linie berechnet.[3]) Von $m = 152$ an nehmen die ersten Differenzen wieder

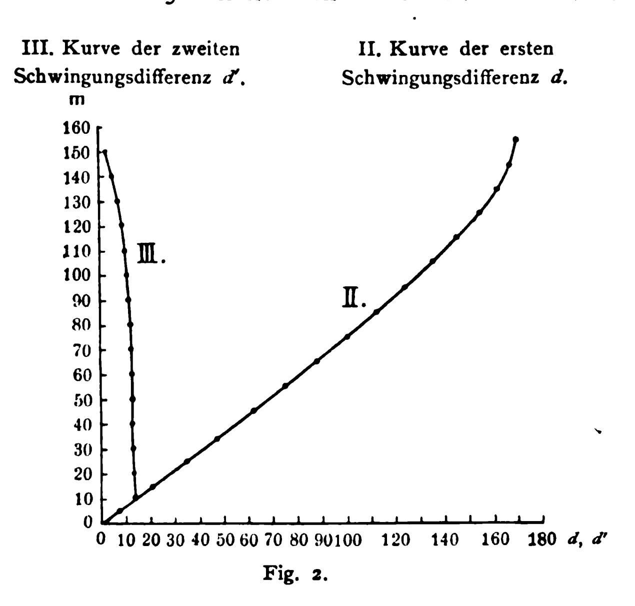


Fig. 2.

ab, und zwar scheinbar rascher als sie vorher zugenommen haben. Leider konnte die Serie nur bis $m = 169$ verfolgt werden, so daß die Aussagen über die Lage und den Abfall des Maximums nicht vollkommen sicher sind.

Die d'-Kurve in Figur 3, welche am Anfang, dem geradlinigen Verlauf der d-Kurve entsprechend, parallel zur m-Achse verläuft, zeigt, daß die ersten Werte von d' konstant sind, und etwa bei $m = 65$ sich ändern. Der Charakter der Cyanserie läßt sich so beschreiben: mit wachsendem m wachsen die Werte für ν; am Anfang der Serie bis etwa $m = 65$ nehmen die ersten Schwingungsdifferenzen um den konstanten Betrag der zweiten Schwingungsdifferenz zu; nach $m = 65$ wird dieser Betrag kleiner, Null und

schließlich negativ; etwa von $m = 152$ an nehmen die ersten Schwingungsdifferenzen ab.

Die d''-Kurve würde starke Unstetigkeiten zeigen, herrührend von Messungsfehlern.

Andere Bandenlinienserien, wie z. B. die der grünen Kohlenbande, des Bleies u. a. zeigen, soweit sie ausgemessen werden konnten, prinzipiell gleiches Verhalten, so daß gesagt werden kann: die dargestellten Kurven gelten allgemein für Bandenlinienserien. Der einzige Unterschied liegt — neben der Verschiedenheit in der Größe der Steigung der ν-Kurven und damit auch der d-Kurven — darin, daß die ν mit wachsendem m auch abnehmen, d. h. die Serie nach Rot verlaufen kann.

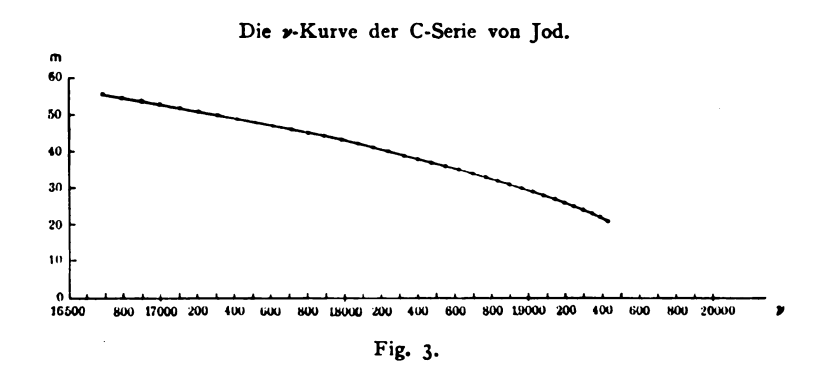


Fig. 3.

Kantenserien liefern die gleichen Kurven. Sie konnten nie so weit hinaus verfolgt werden; ihre Kanten haben viel größere Abstände wie die Linien der Bandenlinienserien, so daß nur ein relativ kleines Stück der Serie zugänglich ist. Im folgenden ist die sogenannte C-Serie des Absorptionsbandenspektrums von Jod behandelt. Der Kopf der Kantenserie konnte noch nicht gemessen werden, ebenso war es nicht möglich, bis zu einem Maximum der ersten Schwingungsdifferenzen zu kommen.

Die Zahlen von $\nu = 19437$ bis $\nu = 18325$ stammen von Hasselberg[4]), sie sind auf etwa 0,5 A.-E. genau. Von 18244,2 bis 16688,1 sind die Linien von K. Vogt[5]) gemessen auf etwa 0,2 A.-E. genau und von mir aus den über das Jodspektrum photographierten Barium-Normalen berechnet. Die Differenzen der benachbarten Kanten sind etwa zehnmal größer wie die entsprechenden bei Cyan. Die Berechnung und Begründung der Ordnungszahlen folgt in einem späteren Teil.

Die C-Serie des Bandenspektrums von Jod.

m	λ	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d	d'
21	5144,71	19437	43	
22	56,16	394	47	
23	68,56	347	50	
24	81,96	297	49	
25	95,22	248	52	
26	5209,46	198	54	
27	24,10	142	58	
28	40,02	084	56	
29	55,32	028	57	
30	72,75	18971	70	
31	90,72	901	63	
32	5308,36	838	67	
33	27,48	771	70	
34	47,35	701	70	
35	67,42	631	75	
36	89,01	556	74	
37	5410,75	482	78	
38	33,58	404	78	
39	57,08	325		
40	5481,2	18244,2	83,85	
41	5506,5	160,35	86,00	2,15
42	32,7	074,35	87,75	1,75
43	59,7	17986,6	89,8	2,05
44	87,6	896,8	91,5	1,70
45	5616,3	805,3	93,0	1,5
46	45,8	712,3	94,9	1,9
47	76,2	617,4	97,2	2,3
48	5707,7	520,2	99,5	

m	λ	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d	d'
49	40,3	420,7	101,4	1,9
50	73,9	319,3	102,55	1,15
51	5808,3	216,75	104,00	1,45
52	43,6	112,75	(105,10)	(1,10)
53	(5879,9) [6])	(17007,65)	(105,75)	(0,65)
54	(5916,5)	(16901,9)	(106,45)	(0,70)
55	5954,0	795,45	107,35	(0,90)
56	5992,3	688,1		

Gemessen sind die Kanten der Serie von $m = 21$ bis $m = 56$. Mit wachsendem m nehmen die ν-Werte ab. Der Kopf der Serie liegt im grünen Teil des Spektrums, in dem Gebiet der maximalen selektiven Absorption. Seine Wellenlänge berechnet sich, wie später genau ausgeführt werden soll, zu $\lambda_0 = 5027$ A.-E., $\nu_0 = 19893$.

Die d-Kurve der C-Serie von Jod.

Fig. 4.

Die ν-Kurve von $m = 21$ bis $m = 56$ ist schwach gekrümmt und geht in eine nahezu gerade Linie über. Die Kurve der ersten Schwingungsdifferenzen d zeigt wegen der durch die Breite und Unschärfe der Kanten bedingten Schwierigkeit der Messung einen unstetigen Verlauf, eine Mittelwertskurve läßt sich jedoch leicht angeben. Wie bei Cyan ist die Mittelwertskurve bei niederen Ordnungszahlen eine Gerade bis etwa $m = 30$; dann biegt sie um.

Infolge der Ungenauigkeit der Wellenlängenmessung sind die Werte für die zweiten Schwingungsdifferenzen so unstetig, daß eine Kurve dafür nicht konstruiert werden kann. Die Werte nehmen mit wachsendem m ab, und zwar immer rascher, jedenfalls sind sie nicht konstant. Um einigermaßen sichere Resultate zu bekommen, habe ich Mittelwerte berechnet und verglichen.

Das Mittel der d'-Werte von $m = 40$ bis $m = 50$ ist 1,87; das der Werte von $m = 50$ bis $m = 60$ 1,44. Nach den Zahlen von Hasselberg[7]) sind die Mittelwerte von $m = 21$ bis $m = 36$: 2,0, von $m = 37$ bis $m = 52$: 1,8.

Die zweiten Schwingungsdifferenzen d' nehmen also wie bei den Linienserien mit wachsender Ordnungszahl ab. Die gleichen Verhältnisse finden sich bei den anderen Jodserien.

Andere Kantenserien, z. B. die des Bandenspektrums des Strontiumfluorids[8]), zeigen das gleiche Verhalten.

Die A-Serie des Bandenspektrums des Strontiumfluorids

m	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d	d'
141	17764,148		
		59,653	
146	17704,495		2,348
		62,001	
151	17642,494		2,056
		64,057	
156	17578,437		2,150
		66,207	
161	17512,230		1,723
		67,930	
166	17444,300		

Die Werte d' nehmen wahrscheinlich ab.

In den wenigsten Fällen hat die Berechnung der zweiten Schwingungsdifferenz Sinn, weil die Messungsfehler größer sind als sie. Bei der Aufstellung von Mittelwerten zeigt sich eine Änderung von d'.

Nach den Kurven und Tabellen ist wohl folgender Schluß berechtigt:

Bandenlinienserien und Kantenserien haben, wenn man nur die Lagerung der Serienelemente in Betracht zieht, gleichen Charakter. Der einzige Unterschied, welcher neben der Verschiedenartigkeit der Intensitätsverteilung zur Annahme zweier verschiedenartiger Serien geführt hat, ist der, daß die Kantenserien viel größere Schwingungsdifferenzen besitzen (d. h. die Kanten einer Serie weiter auseinanderliegen wie die Bandenlinien), ihre Köpfe

nie bekannt wurden und sie sich meistens über das ganze Spektrum erstrecken, während die Bandenlinienserien im allgemeinen nur einen kleinen Teil des Spektrums einnehmen.

Bezeichnet man mit „Bandenserie" die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten zwischen m einerseits und v, d, d', d'' andererseits, so fallen Bandenlinienserien und Kantenserien unter den allgemeinen Begriff „Bandenserie".

2. Die Serienformeln $\nu = f(m)$ der Bandenspektren.

§ 2. Eigenschaften der Funktion $\nu = f(m)$.

Die richtige Serienfunktion muß geben:

a) für niedrige m eine Häufung, für höhere ein stetiges Auseinanderrücken der Linien und dementsprechend muß

b) die Kurve von d zuerst einen geraden, später einen gekrümmten Verlauf haben und

c) die d'-Kurve muß dem geraden Verlauf von d entsprechend eine Parallele zur d'-Achse bilden und auch von einer bestimmten Stelle an umbiegen.

Die erste Theorie der Bandenspektren stammt von Deslandres.[9]) Auf Grund seiner Untersuchungen an den Spektren von Kohle, Kohlenoxyd, Jod u. a. kam er zu folgenden Ergebnissen:

1. Von jeder Kante gehen eine oder mehrere Bandenlinienserien aus, welche kongruent sind.
2. Jede dieser Bandenlinienserien läßt sich darstellen durch den Ausdruck $\nu_m = A + B \cdot m^2$, also durch eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung.
3. Auch die Kanten selbst bilden unter sich arithmetische Serien, die aus jeder Bandengruppe eine Kante aufnehmen.

Die graphische Darstellung und Zerlegung der Bandenserie lehrt, daß die Form $\nu_m = A + B \cdot m^2$ nicht die richtige Funktion sein kann. Bildet man z. B. das erste Differential nach $m : d\nu = 2\,B \cdot m$ und das zweite Differential $d^2\nu = d' = 2\,B$, so sieht man d' ist konstant. Mit endlichen Werten gerechnet findet sich:

$m=0$	$\nu_0=\nu_0$		
$m=1$	$\nu_1=A+B$	$\nu_1-\nu_0=d_1=B$	$d_2-d_1=d_1'=2\,B$
$m=2$	$\nu_2=A+4\,B$	$\nu_2-\nu_1=d_2=3\,B$	$d_3-d_2=d_2'=2\,B$
$m=3$	$\nu_3=A+9\,B$	$\nu_3-\nu_2=d_3=5\,B$	$d_4-d_3=d_3'=2\,B$
$m=4$	$\nu_4=A+16\,B$	$\nu_4-\nu_3=d_4=7\,B$	

Die Formel $\nu_m = A + B \cdot m^2$ paßt wohl am Anfang der Serie, für höhere Ordnungszahlen weicht sie jedoch stark ab. Deslandres sagt auch selbst in einer späteren Abhandlung, daß die Formel nur angenähert, daß sie nur für den Anfang der Serie stimmt.

Nach dieser Formel von Deslandres müßten also die ersten Differenzen immer um den konstanten Betrag $d' = 2\,B$ zunehmen, in Wirklichkeit ändern sich aber die ersten Differenzen d wenigstens im späteren Verlauf der Serie um kleinere Beträge; d' wird kleiner, bei Cyan sogar Null, und negativ; d' hat ein Minimum.

Diese Tatsache führt zur zweiten Auffassung über die Struktur der Bandenserien nach der Theorie von Thiele.[10])

Die Theorie von Thiele unterscheidet sich von der von Deslandres in der Frage der zweiten Schwingungsdifferenz. Nach Thiele nehmen die ersten Schwingungsdifferenzen nicht dauernd zu, sondern erreichen ein Maximum, nehmen wieder ab, um schließlich in dem sogenannten „Schwanz" der Serie unendlich klein und Null zu werden. In dem Schwanz haben wir dann eine zweite Häufungsstelle. hier aber von unendlich vielen Linien. Die Serie besteht also aus zwei Teilen. Von einer bestimmten Stelle der Serie, der Stelle des maximalen Abstandes, rücken nach beiden Richtungen die Linien zusammen, um sich auf der einen Seite in endlicher Zahl im Kopf, auf der anderen Seite in unendlicher Zahl im Schwanz zu häufen.

Aus den bis jetzt experimentell gefundenen Tatsachen läßt sich manches für diese Theorie anführen:

1. In fast allen Bandenserien kann eine Abnahme der zweiten Schwingungsdifferenz d' nachgewiesen werden, d. h. die erste Schwingungsdifferenz d strebt einem Maximum zu.

2. In einigen Fällen, in denen die Serie sehr weit hinaus verfolgt werden konnte, z. B. bei Cyan, Stickstoff ist es gelungen, dieses Maximum selbst zu messen.

3. Bei Cyan hat King[11]) durch lange Expositionszeiten sehr schwache nach Rot abschattierte Banden gefunden, deren Lage mit den vermuteten Schwänzen der Serien zusammenfällt. Es ist möglich, daß diese beobachteten Banden die Thiele Schwänze der Cyanserien sind.

Leider liegt bezüglich der Tatsachen 2. und 3. nur wenig Beobachtungsmaterial vor, so daß gegenüber festen Behauptungen und sicheren Entscheidungen große Zurückhaltung geboten ist.

Zur Darstellung der Bandenserie benützte Thiele die Formel:

$$\lambda = \lambda_0 - k \cdot \left(\frac{n+c}{10}\right)^2 \cdot \frac{1 + s_1\left(\frac{n+c}{10}\right)^2 + \ldots + s_{r-1} \cdot \left(\frac{n+c}{10}\right)^{2r-2}}{1 + t_1\left(\frac{n+c}{10}\right)^2 + \ldots + t_{r-1} \cdot \left(\frac{n+c}{10}\right)^{2r-2}},$$

wo k, c, $s_1 \ldots$, $t_1 \ldots$ Konstanten sind und λ_0 den Kopf der Serie bedeutet; und

$$\nu = a + b \cdot \cos V + c \cdot \cos 2V,$$

wobei $V = \frac{n-c}{N} \cdot 2\pi$ ist. N, a, b, c sind wieder Konstanten. Der Berechnung legte er 8 Konstanten zugrunde.

Weil die Zahl der in der Thieleschen Formel auftretenden Konstanten größer ist als bei der Deslandresschen Formel, passen sie besser als diese. Im übrigen hat Deslandres auch noch erweiterte Formeln gebraucht, z. B. die Beziehung $\nu = A + Bm + Cm^2$, welche besseren Anschluß gibt wie seine erste Formel, weil sie eine Konstante mehr besitzt.

II. Berechnung und Darstellung von Bandenlinienserien.

§ 3. Aufstellung von Serienformeln. Vergleichung und Prüfung derselben an der Bandenlinienserie $\lambda_0 = 3883{,}55$ des Bandenspektrums von Cyan und der Bandenlinienserie $\lambda_0 = 5634{,}24$ der grünen Kohlenbande.

Die Genauigkeit der Darstellung der verschiedenen Formeln mit gleicher Konstantenzahl wird an der sehr genau gemessenen Bandenlinienserie $\lambda = 3883{,}55$ von Cyan geprüft werden. Kantenserien erweisen sich zur Prüfung nicht so geeignet, weil die Kantenmessung mit größeren Fehlern behaftet ist und fast immer nur wenig Kanten einer Serie bekannt sind. Doch sollen auch an den Kantenserien von Jod einige Formeln nebeneinander gestellt werden.

Bei der Aufstellung von Serienformeln ist die Bestimmung der Ordnungszahlen der Linien grundlegend. Hat die Serie einen meßbaren Kopf, so lassen sich, falls alle Linien getrennt sind, die Ordnungszahlen durch Abzählen vom Kopf aus bestimmen. Sind die Linien am Anfang nicht getrennt, wie z. B. bei Cyan, so muß m durch Berechnung ermittelt werden. Liegt die Linie, deren Ordnungszahl bestimmt werden soll, im Anfang der Serie, und ist der Kopf der Serie bekannt, so genügt zur Berechnung die Deslandressche Formel $\nu = \nu_0 + B \cdot m^2$, da sie den Anfang der

Serie gut darstellt. Es werden also zwei Werte ν_1 und ν_2 herausgegriffen und ihr Abstand in Ordnungszahlen abgezählt, ihre Ordnungszahlen seien x und $x + 10$. Man setzt ν_1, ν_2, x und $x + 10$ in die Formel ein und löst die beiden Gleichungen nach x und B auf. Sind aber Kopf und Linien im Anfang der Serie unbekannt, so wird die Berechnung schwieriger. Das Problem kommt in diesem Falle darauf hinaus, eine erweiterte Formel zu berechnen, mit m als Unbekannter, die neben m noch zwei bis drei weitere Unbekannten (Konstanten) besitzt.

Bei der Cyanserie $\lambda_0 = 3883{,}55$ ergibt sich mit Hilfe der Formel $\nu = \nu_0 + B m^2$, daß in dem Kopf etwa 10 Linien zusammenfallen. Danach habe ich die Zuordnung der Ordnungszahlen zu den einzelnen Linien in der oben angegebenen Tabelle ausgeführt.

Die willkürlichen Konstanten der aufgestellten Formeln müssen alle durch Berechnung unter Zugrundelegung der gemessenen Werte aus Gleichungen gefunden werden. Dabei können zwei Wege eingeschlagen werden; entweder werden soviel Werte (Linien) benutzt, als Konstanten vorhanden sind, oder aber es werden alle vorliegenden Linien zur Berechnung verwendet. Das erste Verfahren kommt dann in Betracht, wenn die betreffenden Wellenlängen sehr genau sind, das letztere muß angewandt werden, wenn die einzelnen Messungen mit großen Messungsfehlern behaftet sind. (Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung oder nach der Methode der kleinsten Quadrate sind die Fehler in Rechnung zu setzen.)

Bei der genau gemessenen Cyanserie genügt die Berechnung aus Einzelwerten. Außerdem können wegen der Dichtigkeit der Serie alle zwischen je 10 Linien liegenden Werte außer acht gelassen werden. Um das Rechnungsergebnis einer möglichst starken Probe zu unterwerfen, und um die Anpassung oder Nichtanpassung der Serienformel an die ν-Kurve möglichst stark hervortreten zu lassen, habe ich die Grundwerte ν sehr weit auseinanderliegend gewählt, nämlich bei Formeln mit drei Konstanten die Werte ν_0, ν_{30}, bei Formeln mit drei Konstanten die Werte ν_0, ν_{30}, ν_{60}. Dadurch entsteht ein gleichmäßig wachsender Fehler, woraus sich gut auf die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Serienformel schließen läßt.

Zum Vergleiche stelle ich unten Formeln gleicher Konstantenzahl aus Werten am Anfang, der Mitte und dem Schluß der Serie berechnet nebeneinander. Diese Formeln passen im ganzen besser wie die aus den Werten ν_0, ν_{30}, ν_{60} bestimmten, aber sie

geben kein so klares Bild von der Anpassung der Formeln an die ν-Kurve.

In der ersten Reihe der Tabelle stehen die Ordnungszahlen von je 30 zu 30, in der zweiten Reihe die gemessenen Werte ν. In den folgenden Reihen sind die Fehler angeführt, welche sich aus den verschiedenen Formeln ergeben [in Schwingungszahlen]. In Angströmeinheiten ist der Fehler etwa $^1/_7$ dieser Zahlen.

Unter (I) und (II) stehen die Formeln mit zwei Konstanten.

Die Deslandressche Formel

$$(1) \qquad \nu = A + Bm^2$$

mit den Konstanten A und B ist einfach zu berechnen.

Für $m = 0$ ist $\nu = \nu_0 = A = 25749{,}6$

„ $m = 30$ „ $\nu = \nu_{30} = \nu_0 + B \cdot 30^2$

$$B = \frac{\nu_{30} - \nu_0}{30^2} = 0{,}06936,$$

also

$$\nu = 25749{,}64 + 0{,}06936 \cdot m^2$$

$$m = 0,\ 1,\ 2 \ldots$$

Die berechneten Werte stimmen etwa bis ν_{60} mit den gemessenen überein; von da an nehmen die Abweichungen mit wachsenden Ordnungszahlen zu. Bei $m = 160$ ist der ν-Wert um 187,8 Schwingungszahlen zu groß; der reziproke Wert, also der λ-Wert, um 25 A.-E. zu klein. Warum diese Formel nicht passen kann, ist oben gezeigt worden.

Formel (2), eine besondere Form der Kettenliniengleichung, lautet:

$$(2) \qquad \nu = B \cdot [e^{am} + e^{-am}].$$

m	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	I. ν berechnet	Fehler I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	IV.
0	25749,64	25749,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	812,05	812,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	995,70	999,3	+ 3,6	+ 1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	26293,92	26311,3	+ 17,4	+ 10,5	− 4,0	− 4,0	+ 6,7	− 4,5	− 4,8	− 2,5	− 3,8	− 4,1	− 3,3	− 4,0	+ 142,9	− 3,5
120	694,07	748,1	+ 54,0	+ 44,1	− 17,2	− 17,3	+ 32,7	− 18,8	− 19,5	− 8,9	− 17,9	− 15,3	− 13,6	− 16,3	+ 1435,7	− 13,9
150	27170,15	27309,8	+ 139,6	+ 128,6	− 38,5	− 38,4	+ 104,0	− 45,8	− 38,4	− 8,2	− 46,3	− 26,2	− 26,6	− 33,3		− 25,5
160	336,97	524,7	+ 187,8	+ 176,8	− 44,0	− 43,8	+ 146,7	− 53,8	− 40,9	+ 1,0	− 57,6	− 24,5	− 27,0	− 35,8		− 24,7
169	485,7	730,0	+ 244,3	+ 235,6	− 45,2	− 45,0	+ 197,9	− 59,4	− 37,8	+ 16,3	− 66,7	− 16,5	− 22,3	− 33,1		− 18,5

Ihre beiden Konstanten B und a sind wieder Resultate der Gleichungen:

$$m = 0 \qquad \nu_0 = 2B$$

$$m = 30 \qquad \nu_{30} = B \cdot [e^{a \cdot 30} + e^{-a \cdot 30}]\,; \qquad \frac{\nu_{30}}{\nu_0} = \frac{e^{a \cdot 30} + e^{-a \cdot 30}}{2}$$

aus dieser letzten Gleichung findet sich a nach der Newtonschen Näherungsmethode bestimmt zu $a = 0{,}0023$; und $B = \nu_0/2$. Die Anpassung ist ähnlich und ebensogut wie bei Formel (1).

Die Deslandressche Formel, welche in erster Annäherung stimmt, erweitert, gibt die Formel (3) mit drei Konstanten:

$$\nu = \nu_0 + Bm^2 + C \cdot m^4. \tag{3}$$

Sie ist aus ν_0, ν_{30} und ν_{60} berechnet, wie alle folgenden Formeln mit drei Konstanten.

Es ist

$$B = 6{,}967 \cdot 10^{-2}$$
$$C = -3{,}665 \cdot 10^{-7}.$$

Formel (3) gibt wesentlich bessere Resultate wie (1) und (2), für ν_{160} einen negativen Fehler von 44,0 Schwingungszahlen oder einen positiven Fehler von nur 5,9 A.-E. des λ-Wertes.

Formel (4) wurde unabhängig von (3) berechnet und liefert die gleichen ν-Werte, ist also mit ihr identisch. Tatsächlich läßt sich auch Formel (4) durch Reihenentwicklung in (3) verwandeln, nämlich:

$$\nu = A + B \cdot [1 + a m^2]^2 \tag{4}$$
$$= A + B + 2\, a m^2 + a^2 m^4$$
$$A = 29066{,}6$$
$$B = -3317{,}0$$
$$a = -1{,}05 \cdot 10^{-5}$$
$$A + B = \nu_0$$
$$2\,a = B \ (3)$$
$$a^2 = C \ (3).$$

Eine ähnliche Formel stammt von Fabry.[12])

$$\nu = A + B\,(C + m)^2 \tag{5}$$

oder

$$\nu = A + B'\,(1 + a\,m)^2.$$

Durch die Konstante C soll die gesonderte Berechnung der Ordnungszahlen vermieden werden; ich berechnete die zweite Form:

$$A = 25749{,}63$$
$$B = 0{,}01305$$
$$a = 2{,}272\,.$$

Die Darstellung der Serie durch die Formel (5) befriedigt viel weniger wie die von (3) und (4) und zeigt gegen Formel (1) keinen großen Fortschritt. Jedenfalls lohnt es sich nicht, für die geringe Besserung eine dritte Konstante in Kauf zu nehmen. Formel (5) entwickelt, gibt eine Reihe

$$\nu = a + b\,m + c\,m^2\,.$$

Die Formel

$$\nu = (A + B\,m^2 + C\,m^4)^2 \tag{6}$$

paßt fast ebensogut wie (3). Es ist

$$A = 160{,}4669$$
$$B = 0{,}00021714$$
$$C = -\,0{,}0000000012973\,.$$

Etwas bessere Resultate wie von (3) ergaben sich bei hohen Ordnungszahlen von Formel

$$\nu = A + \frac{B}{(1 + a\,m^2)^2}\,; \tag{7}$$

worin

$$A = 34478{,}6$$
$$B = -\,8729{,}0$$
$$a = 4{,}0 \cdot 10^{-6}\,.$$

Die Formel

$$\nu = A + B\,(1 + m^2)^{1/2} \tag{8}$$
$$A = 19270{,}2$$
$$B = 6479{,}43$$
$$a = 2{,}15 \cdot 10^{-5}$$

stimmte bei niedrigen Ordnungszahlen besser, gab zuerst negative, dann positive Fehler; im ganzen genommen ist die Anpassung dieser Formel bis jetzt die beste. In der graphischen Darstellung schneiden sich gemessene und berechnete ν-Kurve.

Von ähnlicher Form sind

$$\nu = A + B\,(1 + a\,m^2)^{3/2} \tag{9}$$
$$A = 28007{,}7$$
$$B = -\,2321{,}1$$
$$a = -\,2{,}0 \cdot 10^{-5}$$

und

(10) $$\nu = A + B\,(1 + a\,m^2)^{-1/2}$$

oder

$$\nu = A + \frac{B}{\sqrt{1 + a\,m^2}}$$
$$A = 44339{,}6$$
$$B = -\,18590$$
$$a = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\,.$$

Formel (10) zeigt größere Anpassung als (3), besonders bei hohen Ordnungszahlen. Hierfür sei ein Berechnungsbeispiel gegeben:

Für

$$m = 0 \qquad \nu_0 = A + B$$

$$m = 30 \qquad \nu_{30} = A + \frac{B}{\sqrt{1 + a\cdot 30^2}}$$

$$m = 60 \qquad \nu_{60} = A + \frac{B}{\sqrt{1 + a\cdot 60^2}}$$

$$\nu_{30} - \nu_0 = B \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{1 + a\cdot 30^2}} - 1\right]$$

$$\nu_{60} - \nu_0 = B \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{1 + a\cdot 60^2}} - 1\right]$$

$$\frac{\nu_{30} - \nu_0}{\nu_{60} - \nu_0} = \frac{\dfrac{1}{\sqrt{1 + a\cdot 30^2}} - 1}{\dfrac{1}{\sqrt{1 + a\cdot 60^2}} - 1}$$

Aus der letzten Gleichung wird die einzige Unbekannte a durch Näherungsverfahren ermittelt.

In den im folgenden noch behandelten Formeln ist ein Versuch mit bekannten Funktionen gemacht worden.

(11) $$\nu = A + B \cos\,(a\,m)$$
$$A = 28007{,}8$$
$$B = -2258{,}2$$
$$a = 0{,}45$$

und

(12) $$\nu = A + B \sin^2\,(a\,m)$$
$$A = 25749{,}6$$
$$B = 4324{,}1$$
$$a = 0{,}23\,.$$

Sie geben beide gute Resultate. Die Kurve der Formel (11) paßt sich an die Serie besser an. Die Konstante a läßt sich bei der

Formel (12) durch Näherung einfach finden, deshalb ist Formel (12) der identischen Formel

$$\nu = A' + B' \cos^2 (a\, m)$$

vorgezogen. Die Konstante a bestimmt sich in folgender Weise:

$$m = 0 \quad \nu_0 = \nu_0$$
$$m = 30 \quad \nu_{30} = \nu_0 + B \sin^2 (a \cdot 30)$$
$$m = 60 \quad \nu_{60} = \nu_0 + B \sin^2 (a \cdot 60)$$

$$\frac{\nu_{30} - \nu_0}{\nu_{60} - \nu_0} = \left[\frac{\sin^2 (a \cdot 30)}{\sin^2 (a \cdot 60)}\right]^2 .$$

Aus der letzten Gleichung erhält man a durch Näherungsverfahren rasch.

Die Exponentialfunktion, die eine ähnliche Kurve wie die Serie liefert, gibt große Fehler:

$$(13) \qquad \nu = A + B \cdot e^{am}$$
$$A = 25717{,}58$$
$$B = 32{,}085$$
$$a = 0{,}036 .$$

Als letzte Beziehung mit drei Konstanten wurde die Wahrscheinlichkeitsformel

$$(14) \qquad \nu = A + B \cdot e^{-(am)^2}$$

geprüft. Es ist

$$A = 32345{,}0$$
$$B = -6595{,}4$$
$$a = 0{,}00325 .$$

Sie gibt die kleinsten Fehler, paßt also für Cyan am besten.

Formeln mit vier Konstanten zu berechnen, erscheint zwecklos, denn sie sind im allgemeinen als Interpolationsformeln anzusehen. Es kämen vielleicht die folgenden als Erweiterungen der Formeln (4) in Betracht:

$$\nu = A + B\,(1 + a\, m^2 + \beta\, m^4)^2$$

oder

$$\nu = A + B\,(1 + a\, m^2)^2 + C\,(1 + a\, m^2)^4$$

oder

$$\nu = A + B\,(1 + a\, m^2)^{-2} + C\,(1 + a\, m^2)^{-4} .$$

H. Kayser und C. Runge[13]) haben neben anderen Formeln mit fünf Konstanten eine Formel mit vier Konstanten aufgestellt:

$$\nu = A + B \cdot e^{am} \cdot \sin (\beta\, m^2) ,$$

welche bemerkenswerte gute Werte liefert. Kayser und Runge legen ihr aber keine besondere Bedeutung bei.

Der Vergleich der Formeln zeigt, daß die Cyanserie gut dargestellt wird durch die Formeln (3), (4), (7), (8), (10), (11), (12), (14), am besten durch (14). Trotzdem kann von einer vollständig befriedigenden Lösung nicht gesprochen werden. Nimmt man die trigonometrischen Funktionen aus, so haben alle übrigen die Form:

$$\nu_m = f\,(m^2)\;;$$

ν_m ist eine gerade Funktion.

In eine Reihe entwickelt, entsteht

$$\nu_m = a + b\,m^2 + c\,m^4 + d\,m^6 + c\,m^8 + \ldots$$

d. h. die Reihe schreitet in geraden Potenzen fort. Die Formeln (3) und (4) entsprechen ebenfalls solchen Reihen, sind aber beim dritten Glied abgebrochen. Die Formeln mit anderen Reihenentwicklungen liefern weitaus schlechtere Werte, z. B.

(5) $$\nu = A + B\,(1 + a\,m)^2$$

oder umgeformt

$$\nu = a + b\,m + c\,m^2$$

und

(13) $$\nu = A + B \cdot e^{\alpha m}$$

oder

$$\nu = a + b\,m + c\,m^2 + d\,m^3 + \ldots$$

Folgerungen über das Wesen der Serienfunktion.

Aus diesen Tatsachen kann vorläufig folgendes geschlossen werden: es scheint sicher zu sein, daß die gesuchte Serienfunktion eine Entwicklung besitzt, welche nach geraden Potenzen fortschreitet, d. h. daß sie eine gerade Funktion ist. Außerdem ergeben sich in allen Fällen: die Vorzeichen der Glieder wechseln ab; die Entwicklung der Serienfunktion ist:

$$\nu = a + b\,m^2 - c\,m^4 + d\,m^6 - c\,m^8 + \ldots,$$

wo alle Konstanten > 0 sind.

Man kann zusammenfassend behaupten: Die Serienfunktion der Cyanserie hat eine Reihenentwicklung, in welcher die Glieder

1. nach geraden Potenzen fortschreiten und
2. die Zeichen abwechseln.

Die Reihenentwicklungen der Formeln (11), (12) und (14) sind:

$$\cos(\alpha m) = 1 - \frac{(\alpha m)^2}{2!} + \frac{(\alpha m)^4}{4!} - \frac{(\alpha m)^6}{6!} + \ldots$$

$$\sin^2(\alpha m) = (\alpha m)^2 - \frac{2(\alpha m)^4}{3!} + \ldots$$

$$e^{-(\alpha m)^2} = 1 - (\alpha m)^2 + \frac{(\alpha m)^4}{2!} - \frac{(\alpha m)^6}{3!} + \ldots$$

Erweitert man die Formel

$$\nu = A + B m^2 + C m^4$$

durch ein viertes Glied $D m^6$, so heißt sie

$$\nu = A + B m^2 + C m^4 + D m^6 .$$

Aus ν_0, ν_{30}, ν_{60}, ν_{90} sind die Konstanten zu berechnen. Die Übereinstimmung für ν_{160} ist schlechter als bei Formel (3). Die berechneten Werte ν_0 sind alle zu groß. Der Grund hierfür ist aus der folgenden Zusammenstellung leicht einzusehen:

$\nu = A + B m^2$	gibt zu große Werte für ν
$\nu = A + B m^2 - C m^4$	„ „ kleine „ „ ν
$\nu = A + B m^2 - C m^4 + D m^6$	„ „ große „ „ ν

Es muß also notwendig noch ein weiteres Glied $- E m^8$ hinzugenommen werden, wodurch der durch das Glied $+ D m^6$ verursachte positive Fehler wieder herabgesetzt wird. Die dadurch erzielte Anpassung ist dann eine sehr gute. Diese Formel hat dann wegen ihrer großen Zahl von Konstanten keine praktische Bedeutung; es sollte damit nur gezeigt werden, daß

1. die Zeichen in der Reihe abwechseln müssen und daß
2. immer je **zwei** Glieder, ein positives und ein negatives, zusammengehören, wenn durch Hinzunahme weiterer Konstanten ein Fortschritt eintreten soll. Also muß mit m^2 auch m^4, mit m^6 auch m^8, mit m^{10} auch m^{12} hinzugefügt werden. Dann wird der positive Fehler des einen Gliedes immer durch den negativen des anderen ausgeglichen.

Gleichzeitig tritt deutlich in Erscheinung: Die Abweichungen bei höheren Ordnungszahlen rühren alle daher, daß die höheren Glieder der Reihe vernachlässigt werden. In der Reihe

$$\nu = \nu_0 + b m^2 - c m^4 + d m^6 - e m^8$$

kommen für ν_{30} z. B. die Glieder $d m^6$, $e m^8$ noch nicht in Betracht; die Koeffizienten d und e sind so klein, daß erst höhere Ordnungszahlen, etwa von $m = 90$ an diese Glieder wesentlich zur Geltung bringen. Bei noch höheren Ordnungszahlen, z. B. $m = 160$, müßten

noch weitere Glieder berücksichtigt werden. Wegen der Vernachlässigung der hohen Potenzen der Reihe $m^6 - m^8$, $m^{10} - m^{12}$, welche, wenn sie zur Wirkung kommen, rasch und stark anwachsen, hat sich bei den meisten Serienformeln dieses plötzliche starke Abbiegen der berechneten von der gemessenen ν-Kurve ergeben. Auf diese Erscheinung des plötzlichen Abbiegens hat z. B. Ritz[14]) aufmerksam gemacht. Ich halte auf Grund der folgenden Berechnung die Serienfunktion bzw. ihre Reihe für sehr langsam konvergent, so daß wesentliche Fehler entstehen, wenn die Reihe zu früh abgebrochen wird.

(Fortsetzung folgt in Heft 11.)

Die Eigenart der Röntgenstrahlenwirkung auf das Bromsilber.

Von

Lüppo-Cramer.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer vorhergegangenen Mitteilung[1]) wurde ausgeführt, daß man die bei der Belichtung des Halogensilbers auftretende Erhöhung des Dispersitätsgrades, die sogenannte Zerstäubung, auf eine Zerplitterung des Kornes durch das Halogen zurückführen kann. Es fragt sich nun, ob man auch die bei der Wirkung der Röntgenstrahlen und verwandter Energiearten auftretenden besonderen Erscheinungen als erst sekundär durch die Halogenexplosion veranlaßt ansehen kann.

Die besonders sinnfälligen Reaktionen des Röntgenstrahlenbildes sind folgende. Bestrahlt man bestimmte Bromsilberplatten mit Röntgenstrahlen und legt sie darauf ins Tageslicht, so erscheint nach einiger Zeit das Röntgenbild ohne Anwendung irgendwelcher chemischer Agenzien in rötlicher Farbe auf grünlichem oder bläulichem Grunde.[2]) Übergießt man ein solches durch Licht „entwickeltes" Röntgenbild mit Chromsäuremischung oder dgl., so bleichen die von den X-Strahlen veränderten Bildstellen aus, während die nur belichteten fast unverändert bleiben. Diese Reaktionen brachten mich seinerzeit zuerst auf die Theorie einer durch die Röntgenstrahlen erfolgenden Zersplitterung des Bromsilbers, die sich bei weiteren Untersuchungen auch gut bewährte.

Für die Eigenart der Röntgenstrahlenwirkung ist auch der folgende, zuerst von M. P. Villard angegebene Versuch recht überzeugend. Man bestrahlt eine gewöhnliche hochempfindliche Platte in normaler Weise mit Röntgenstrahlen und dann etwa eine Minute

mit Tageslicht. Beim darauffolgenden Behandeln mit einem gewöhnlichen Entwickler entsteht ein deutliches positives Röntgenbild.[3])

Würde nun die offensichtliche Eigenart des Röntgenstrahlenbildes tatsächlich darauf beruhen, daß die Zersplitterung des Bromsilbers hier sehr viel intensiver erfolgt als durch Licht, so sollte man annehmen, daß auch die ausschließlich auf der Dispersitätserhöhung beruhende „Entwicklung" mit Ammoniak beim Röntgenstrahlenbilde leichter und durchgreifender stattfinde, vor allem relativ kürzere Expositionen erfordere als beim gewöhnlichen Lichtbilde.

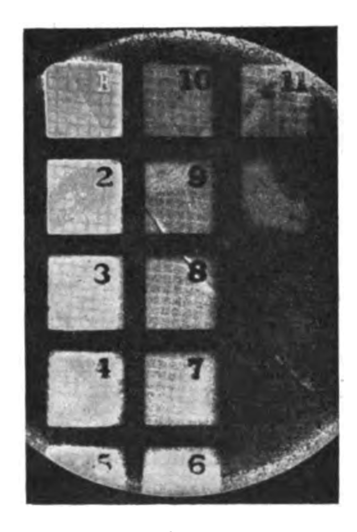


Fig. 1.

Dies ist nun aber keineswegs der Fall. Auch erheblich über die Normalexposition hinaus mit Röntgenstrahlen behandelte Platten ergaben mit Ammoniak kein deutliches Reifungsbild, sondern es ist, genau wie beim Lichtbilde auf Platten mittlerer Korngröße (Schleussner Diapositiv) eine außerordentlich starke Überexposition erforderlich, um ein direktes Reifungsbild mit Ammoniak zu erhalten.[4]) Legt man aber die mit Röntgenstrahlen normal vorbestrahlte Platte darauf unter der Ionesskala etwa eine halbe Minute lang ins Tageslicht und setzt sie dann in der bekannten Weise den Ammoniakdämpfen aus, so entsteht ein deutliches Reifungsbild des Röntgenstrahleneindruckes. In der beigegebenen Fig. 1 ist ein solches als Duplikatnegativ dargestellt. Um in allen Feldern der Nachbelichtungsskala auch zugleich Röntgenstrahlen- und Lichtwirkung allein zu haben, wurde als Aufnahmeobjekt für die Röntgenbestrahlung ein Kupfer-

drahtnetz gewählt; außerdem findet man in einigen Feldern noch gleichzeitig die Wiedergabe von Teilen einer Kette. Es ist nicht uninteressant, daß in den Feldern der ersten Skalenreihe der Draht des Netzes positiv, in der zweiten dagegen negativ erscheint. Das Lichtbild für sich allein findet sich mit Ausnahme von Feld 1 dagegen noch im ersten Stadium der Ammoniakentwicklung.[5])

Fig. 2 zeigt einen Teil des nach Röntgen- und Lichtbestrahlung gewonnenen Reifungsbildes einer anderen Platte im Endstadium nach 15 Stunden in vergrößertem Maßstabe. Die Wiedergabe des Drahtnetzes hell auf dunklerem Grunde um die Felder 2 und 3 herum

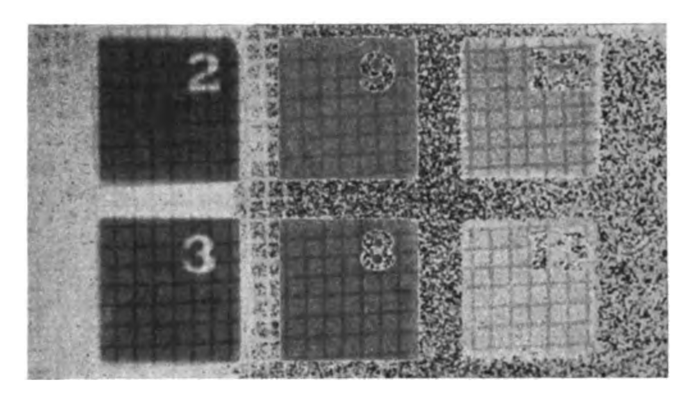


Fig. 2.

ist natürlich nicht der Röntgenstrahlung allein, sondern der gleichzeitigen Wirkung des von der Glasseite der Platte an diesen Stellen reflektierten Lichtes zuzuschreiben.

Die im Verhältnis zu der starken Nachbelichtung geringe Menge an Röntgenstrahlenenergie hat also doch eine erhebliche Steigerung der Löslichkeit des Bromsilbers zur indirekten Folge.

Wenn man nun auch bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber eine direkte Zerstäubung nicht anerkennen will, so kann man zu einem Verständnis der eigenartigen Wirkung dieser Energieart doch vielleicht auf folgende Weise gelangen.

Auch der Röntgenstrahl wirkt nicht grundsätzlich anders als das Licht auf das Bromsilber; die primäre Wirkung ist immer Halogenabspaltung und Silberkeimbildung. Aber die schon früher bekannten Tatsachen, wie auch das Verhalten des Röntgenbildes gegen die Ammoniakentwicklung lassen sich erklären, wenn man die bei der Eigenart der äußerst kurzwelligen und durchdringenden Röntgen-

strahlen wohl erlaubte Hypothese aufstellt, daß der Röntgenstrahl im Bromsilber relativ zahlreichere, wenn dafür auch zunächst kleinere Zersetzungszentren bildet als der gewöhnliche Lichtstrahl. Die Gesamtmenge an Silber kann in beiden Fällen gleich sein, aber die topographische Verteilung im Korn eine verschiedene. Wird nun aber die mit Röntgenstrahlen behandelte Platte dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt, so wirken die zahlreichen ursprünglichen Keime wie in anderen früher beschriebenen Fällen[6]) beschleunigend auf die weitere photochemische Zersetzung des Bromsilbers an diesen Punkten. Es wird daher an den zuerst von den X-Strahlen veränderten Bildstellen eine raschere Bromabspaltung und daher auch eine durchgreifendere Zersplitterung des Kornes erfolgen als an den nur vom Lichte getroffenen Teilen der Schicht.

Die vorgetragene Hypothese macht die Annahme einer primären Zerstäubung durch X-Strahlen ebenso entbehrlich wie bei der Lichtwirkung. In beiden Fällen führt erst die Halogenexplosion sekundär zur Änderung des Dispersitätsgrades. Anstatt der Hypothese von einer besonders starken direkten „mechanischen“ Wirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber wird aber die Annahme nötig, daß die Röntgenstrahlen das erste Keimsilber in höher disperser Form abscheiden als der Lichtstrahl. Für die Berechtigung dieser neuen Hypothese sprechen aber alle Tatsachen, die früher zur Annahme einer direkten Zerstäubung führten, vor allem auch die starke optische Sensibilisierung durch die X-Strahlen,[7]) die auf kaum etwas anderem beruhen kann als darauf, daß das bei der Röntgenbestrahlung gebildete Silber einen höheren Dispersitätsgrad besitzt als das bei der gewöhnlichen Belichtung entstehende.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 125. 1915.

2) Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, farbiges Titelbild; daselbst auch Literaturzusammenstellung.

3) Näheres Phot. Korresp. 1909. 339.

4) Bei sogenannten kornlosen Bromsilberschichten fallen diese Unterschiede in den Expositionszeiten gegenüber Licht fort. Leider sind diese Schichten gegenüber Röntgenstrahlen so wenig empfindlich, daß mir X-Strahlenaufnahmen mit ihnen nicht gelangen.

5) Vgl. Kolloid-Zeitschr. **10.** 295. 1912.

6) Phot. Korresp. 1913, 61.

7) Phot. Korresp. 1909, 339.

Frankfurt a. M., Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. Schleussner A.-G.

Eingegangen am 5. September 1915.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1916. Heft 11.

Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren.

Von

Dr. L. Kilchling.

(Fortsetzung.)

Ferner sollte versucht werden, das Gesetz zu finden, nach welchem die Koeffizienten der Reihe

$$\nu = \nu_0 + b\,m^2 - c\,m^4 + d\,m^6 - e\,m^8 + \dots$$

fortschreiten.

Die Potenzreihen für die obigen besten Formeln sind:

$$\frac{1}{\sqrt{1 + x^2}} = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4}x^4 - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^6 + \dots$$

$$\sqrt{1 + x^2} = 1 + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2 \cdot 4}x^4 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6}x^6 - \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

$$\cos^2 x = 1 - x^2 + \frac{2}{3!}x^4 - \frac{2^5}{6!}x^6 + \dots$$

$$\sin^2 x = \quad x^2 - \frac{2}{3!}x^4 + \frac{2^5}{6!}x^6 + \dots$$

$$e^{-x^2} = 1 - x^2 + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \frac{x^8}{4!} - \dots$$

Ich habe die verschiedenen Formen versucht. Folgende gaben sehr gute Anpassung:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1{,}75} \cdot \left(1{,}75 + (\alpha\,m)^2 - (\alpha\,m)^4 + (\alpha\,m)^6 - (\alpha\,m)^8\right),$$

es wurde

für ν_{60}:
$$(\alpha \cdot 60)^2 = 0{,}017041$$
$$(\alpha \cdot 60)^4 = 0{,}0002903$$
$$(\alpha \cdot 60)^6 = 0{,}000000$$
$$\nu_{60} = 25995{,}7 \qquad \text{Fehler } + 0{,}0$$

für ν_{90}: $(a \cdot 90)^2 = 0{,}38342$
$(a \cdot 90)^4 = 0{,}00147$
$(a \cdot 90)^6 = 0{,}00005637$
$(a \cdot 90)^8 = 0{,}000002161$
$\nu_{90} = 26292{,}7$ Fehler $-$ 1,2 Schwingungszahlen

für ν_{160}: $(a \cdot 160)^2 = 0{,}12118$
$(a \cdot 160)^4 = 0{,}01418$
$(a \cdot 160)^6 = 0{,}001779$
$(a \cdot 160)^8 = 0{,}0002156$
$\nu_{160} = 27339{,}3$ Fehler $+$ 3,6 Schwingungszahlen;

berechnet wurde a aus der Gleichung

$$\nu_{30} = \frac{\nu_0}{1{,}75} \cdot \left[1{,}75 + (a \cdot 30)^2 - (a \cdot 30)^4\right],$$

da $(a \cdot 30)^6$ und $(a \cdot 30)^8$ praktisch = Null sind.

Bei ν_{90} und den folgenden Schwingungszahlen, wo diese Glieder schon von wirksamer Größe sind, wurden sie zugefügt.

Eine andere Reihe lautet:

$$\nu = \nu_0 \left[1 + \frac{(a\,m)^2}{2^2} - \frac{(a\,m)^4}{3^2} + \frac{(a\,m)^6}{4^2} - \frac{(a\,m)^8}{5^2}\right].$$

a ist wieder bestimmt aus

$$\nu = \nu_0 \left[1 + \frac{(a \cdot 30)^2}{2^2} - \frac{(a \cdot 30)^4}{3^2}\right]$$

es werden hier

ν_{60}	$= 25995{,}7$	Fehler	0,0
ν_{90}	$= 26293{,}4$	,,	$-$ 0,5
ν_{120}	$= 26688{,}6$	,,	$-$ 5,5
ν_{160}	$= 27342{,}6$	,,	$+$ 5,7

Auch folgende Reihe paßt ziemlich gut:

$$\nu = \frac{\nu_0}{20} \left[20 + \frac{(a \cdot m)^2}{2!} - \frac{(a\,m)^4}{2 \cdot 4!} + \frac{(a\,m)^6}{3 \cdot 6!} - \frac{(a \cdot m)^8}{4 \cdot 8!}\right]$$

ν_{60}	$= 25995{,}7$		
ν_{90}	$= 26293{,}4$	Fehler	$-$ 0,5
ν_{120}	$= 26689{,}2$	,,	$-$ 4,9
ν_{160}	$= 27339{,}6$	,,	$+$ 2,7

Aus den Zahlen dieser Potenzreihen kann man sehen, wieviel die höheren Potenzen der Reihe nach ausmachen.

Wenn die Serienkurven nicht aus Anfangswerten, z. B. aus ν_0, ν_{30}, ν_{60}, sondern aus Werten, die den verschiedenen Teilen

der Serie angehören, berechnet werden, so schmiegt sich diese berechnete Kurve der gemessenen Serienkurve im ganzen genommen besser an.

So wurden berechnet:

$$\nu = A + B \cdot \sqrt{1 + a m^2} \text{ aus } \nu_{30},\ \nu_{60} \text{ und } \nu_{90}$$

zu

$$A = 16819{,}95 \qquad a = 1{,}55 \cdot 10^{-5}$$
$$B = 8930{,}0$$

Es finden sich Werte:

$$\nu_0 = 25749{,}95 \qquad \text{Fehler} + 0{,}3$$
$$\nu_{120} = 26696{,}35 \qquad ,, \quad + 2{,}3$$
$$\nu_{160} = 27374{,}41 \qquad ,, \quad + 37{,}2$$

Die Formel

$$\nu = A + B \cos (a \cdot m),$$

berechnet aus ν_{30}, ν_{60}, ν_{90}, gibt

$$a = 0{,}38$$
$$A = 28895{,}45$$
$$B = 3145{,}4$$

es wird

$$\nu_0 = 25750{,}02 \qquad \text{Fehler} + 0{,}4$$
$$\nu_{120} = 26694{,}70 \qquad ,, \quad + 0{,}6$$
$$\nu_{160} = 27361{,}0 \qquad ,, \quad + 24{,}1$$

Aus der Formel

$$\nu = A + B \cos^2 (a\, m),$$

bestimmt aus ν_{30}, ν_{60}, ν_{90},

$$a = 0{,}19 \qquad A = 32039{,}56$$
$$B = 6289{,}6$$

erhält man

$$\nu_0 = 25749{,}96 \qquad \text{Fehler} + 0{,}4$$
$$\nu_{120} = 26694{,}5 \qquad ,, \quad + 0{,}4$$
$$\nu_{160} = 27341{,}5 \qquad ,, \quad + 4{,}6.$$

Die Formel

$$\nu = A + B \cos^2 (a\, m),$$

berechnet aus ν_{30}, ν_{90}, ν_{150},

$$a = 0{,}205 \qquad A = 31183{,}45$$
$$B = 5433{,}75$$

liefert

$$\nu_0 = 25749{,}7 \qquad \text{Fehler} + 0{,}1$$
$$\nu_{60} = 25996{,}45 \qquad \text{„} \quad + 0{,}75$$
$$\nu_{120} = 26691{,}25 \qquad \text{„} \quad - 2{,}8\,.$$

$$\nu = A + B\,m^2 + C\,m^4 \text{ aus } \nu_{30},\ \nu_{60},\ \nu_{90}$$
$$A = 25750{,}03$$
$$B = 0{,}069115$$
$$C = -\,0{,}0000024311$$

ergibt

$$\nu_0 = 25750{,}03 \qquad \text{Fehler} + 0{,}4$$
$$\nu_{120} = 26694{,}87 \qquad \text{„} \quad + 0{,}8$$
$$\nu_{160} = 27360{,}04 \qquad \text{„} \quad + 23{,}1\,.$$

Die Formel

$$\nu = A + B\,e^{-(a\,m)^2} \text{ aus } \nu_{30},\ \nu_{90},\ \nu_{160}$$
$$A = 33110{,}85$$
$$B = 7361{,}17$$
$$a = 0{,}00308$$

gibt

$$\nu_0 = 25749{,}68 \qquad \text{Fehler} + 0{,}1$$
$$\nu_{60} = 25996{,}68 \qquad \text{„} \quad + 0{,}98$$
$$\nu_{120} = 26689{,}81 \qquad \text{„} \quad - 4{,}5$$

Auch aus dieser Zusammenstellung läßt sich erkennen, daß für die Cyanserie die Wahrscheinlichkeitsformel

$$\nu = A + B\,e^{-(a\,m)^2}$$

am besten stimmt.

Will man mit Berechtigung etwas Allgemeines über die Serienfunktion behaupten, so genügt die Prüfung nur an einem Beispiel nicht, sondern die behaupteten allgemeinen, charakteristischen Merkmale der Serienfunktion müssen sich an jedem anderen Serienspektrum nachweisen lassen. Es seien deshalb noch verschiedene andere Serien angeführt, zunächst die von Komp[15]) gemessene grüne Kohlenbande.

Die in Angströmeinheiten gemessenen Wellenlängen sind auf $\pm$ 0,02 bis 0,03 A.-E. genau.

Die letzten Reihen der Tabelle geben die Fehler der aus den verschiedenen Formeln berechneten Werte ν.

Die Formeln sind:

(1)
$$\nu = \nu_0 + B\,m^2$$
$$B = 0{,}5714$$
$$\nu_0 = 17748{,}43$$

(2) $\nu = \nu_0 + B\,m^2 + C\,m^4$
$B = +\,0{,}57194$
$C = -\,0{,}000005410$

(3) $\nu = \nu_0 + B\,m^2 + C\,m^3$
$B = 0{,}573025$
$C = -\,0{,}00001625$

(4) $\nu = \nu_0 + B\,m + C\,m^2$
$B = 0{,}0325$
$C = +\,0{,}56815$

(5) $\nu = A + B\sqrt{1 + (a\,m)^2}$
$A = -\,7684{,}4$
$B = 25433{,}0$
$a = 0{,}000045$

(6) $\nu = \nu_0 + B\sin^2(a\,m)$
$B = 20860{,}0$
$a = 0{,}3$

(7) $\nu = A + B\,e^{-(am)^2}$
$A = 48679{,}03$
$B = -\,30930{,}4$
$a = 0{,}0043$

Für den Bereich $m = 0$ bis $m = 30$ stimmen wieder die Formeln (2), (5), (6) und (7) gleich gut. Diesem Bereich entspricht bei Cyan etwa das Stück der Serie von $m = 0$ bis $m = 70$, wo ja die Übereinstimmung eine gleich gute war. Erst bei höheren Ordnungszahlen kam die Überlegenheit von (7) zur Geltung. Die grüne Kohlenbande gibt schon bei $m = 30$ die gleichen Fehler wie dieselben Formeln an Cyan etwa bei $m = 70$, weil die Serie der grünen Kohlenbande rascher fortschreitet. Die am Anfang der Serie nahezu kon-

Serie B.

m	λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	d	d'	Fehler in Schwingungszahlen I	II	III	IV	V	VI	VII
0	5634,237	17748,63			+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0		
5	5630,093	17761,70	13,07	31,00	+1,21	+1,23	+1,26	+1,29	−0,9	+1,23	+1,8
10	5616,157	17805,77	44,07	27,62	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	0,0	0,0
15	5593,637	17877,46	71,69	27,39	−0,26	−0,41	−0,45	−0,51	−0,6	−0,6	−0,43
20	5562,805	17976,54	99,08	27,05	+0,65	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0	0,0	0,0
25	5524,046	18102,67	126,13	26,84	+2,82	+1,31	+1,56	+1,86	+1,2	+1,36	+1,56
30	5477,760	18255,64	152,97		+7,25	+3,35	+4,32	+5,30	+3,0	+3,47	+3,39

stante mittlere zweite Differenz d' bei Cyan ist etwa 0,13; bei der grünen Kohlenbande dagegen 1,1, d. h. bei der Cyanserie wachsen die ersten Schwingungsdifferenzen d von Ordnungszahl zu Ordnungszahl um etwa 10mal kleinere Beträge wie bei der B-Serie der grünen Kohlenbande. Die ν-Kurve der B-Serie der grünen Kohlenbande ist steiler wie die ν-Kurve der Cyanserie. In der Verschiedenheit der Steigung scheint der Hauptunterschied der verschiedenen Serien zu liegen. Die ν-Werte wachsen bei der einen rascher, bei der anderen langsamer. Die größten Abstände der Seriesglieder finden sich in den Kantenserien. Dort sind die zweiten Differenzen am größten, z. B. bei Jod etwa zwei Schwingungszahlen. Zur Prüfung der aufgestellten Formeln eignen sich am besten Serien mit raschem Verlauf, d. h. steilen ν-Kurven, da sie schon bei niederen Ordnungszahlen absolut genommen, größere Fehler liefern. Relativ sind die Fehler in allen Fällen bei den verschiedenen Serien gleich.

Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß die am besten stimmende Potenzreihe wieder die Form hat:

$$\nu = \nu_0 + B m^2 - C m^4 + \ldots,$$

wo $B, C \ldots > 0$ sind.

III. Berechnung und Darstellung von Kantenserien.

§ 4. Beschreibung des Bandenspektrums von Jod. Neue empirische Beziehungen.

Eingehend habe ich mich mit dem Absorptionsspektrum des Joddampfes, einem typischen Bandenspektrum beschäftigt. Das sehr charakteristische Serienspektrum wurde schon von Thalen[16]) ausgemessen und auf Gesetzmäßigkeiten untersucht. Doch sind seine Zahlen nur auf 1—2 A.-E. genau. Hasselberg[17]) und Konen[18]) gaben später genauere Wellenlängen. Die vorliegende Arbeit benutzte die Messungen, wie sie von K. Vogt[19]) mit Gitter und photographischer Platte hergestellt wurden.

Es folgen die Photographie des Joddampfspektrums und die Tabellen für die sogenannte A-Serie und B-Serie. Die Tabelle der C-Serie ist oben schon angegeben.

Vogt gibt eine Genauigkeit von etwa 0,2 A.-E. an. Die Kanten waren zum Teil unschaif verbreitert; oft wär er auch nicht sicher, was von den eng beisammenliegenden Linien als Kante zu gelten hat, so daß in einzelnen Fällen noch größere Fehler vorkommen konnten, die jedoch 0,5 A.-E. nicht übersteigen.

Jod-A-Serie.

m	$\lambda \pm 0{,}2$ A.-E.	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d	d'
0	(5057)	(19774)		
39	5473,9	18268,5		
			77,4	
40	5497,2	191,1		2,35
			79,75	
41	5521,4	111,35		2,20
			81,95	
42	5546,5	029,40		1,55
			83,50	
43	5572,3	17945,9		1,80
			85,25	
44	5598,9	860,65		2,35
			87,60	
45	5626,5	773,05		1,65
			89,25	
46	5654,9	683,8		1,60
			90,85	
47	5684,1	592,95		2,45
			93,30	
48	5714,4	499,65		2,05
			95,35	
49	5745,7	404,3		1,90
			97,25	
50	5778,0	307,5		1,65
			98,90	
51	5811,2	208,15		2,05
			100,95	
52	5845,5	107,2		2,05
			103,00	
53	5880,9	004,2		1,30
			104,30	
54	5917,2	16899,9		1,00
			105,30	
55	5954,3	794,6		1,20
			106,50	
56	5992,3	688,1		

Fig. 5. Jodspektrum von $\lambda = 5367$ bis $\lambda = 5992$ *l* Vergrößerung.

Das Bandenspektrum von Jod besitzt unter anderm drei Serien von Kanten, die sogenannte C-, A- und B-Serie. Von Violett nach Rot gehend, laufen sie zuerst nebeneinander, überholen sich, laufen wieder parallel, bis schließlich alle drei in einer Kante $\lambda = 16688{,}1$, zusammentreffen. Man hat deutlich immer Gruppen von je drei Linien, von denen je eine einer der drei Serien angehört. Dabei kann kein Zweifel darüber bestehen, welche Kanten die C-, A- oder B-Serie bilden. Die Intensitäten der drei Serien sind an einer Stelle des Spektrums so verschieden, daß es leicht fällt, die Kanten in die betreffende Kantenserie einzuordnen.

Alle drei Serien verlaufen gegen Rot, ihr Anfang liegt im Grün. Auch die Banden sind in der gleichen Richtung abschattiert. Ihre Linien konnten nicht getrennt werden.

Jod-B-Serie.

m	$\lambda \pm 0{,}2$ A.-E.	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	d	d'
0	(5087)	(19656)		
48	5723,8	17470,9		
			90,2	
49	5753,5	380,7		2,6
			92,8	
50	5784,4	287,9		3,2
			96,0	
51	5816,7	191,9		1,3
			97,3	
52	5849,8	094,6		1,75
			99,05	
53	5883,9	16995,55		1,45
			100,50	
54	5918,9	895,5		1,65
			102,15	
55	5954,9	702,9		2,65
			104,8	
56	5992,3	688,1		2,0
			106,8	
57	6030,9	581,3		1,4
			108,2	
58	6070,5	473,1		1,25
			109,45	
59	6111,1	363,65		

Von der C-Serie sind am meisten Glieder gemessen, sie kann am weitesten gegen den Anfang hin verfolgt werden. Bei keiner der drei Serien gelang es, den Kopf zu erhalten. Er liegt im Gebiet der maximalen selektiven Absorption. Die ersten 19 Werte der C-Serie stammen von Hasselberg[20]), die übrigen sind von mir nach Vogts Messungen aus den Ba-Linien interpoliert worden.

§ 5. Berechnung der Ordnungszahlen und des Kopfes der Serie.

Nachdem klar geworden war, welche Kanten zur C-Serie gehören, trat die Frage auf, welche Ordnungszahl den einzelnen Kanten zu geben ist. Zu diesem Zwecke mußten vor allen Dingen die ersten und zweiten Schwingungsdifferenzen gebildet werden. Wie die Tabelle zeigt, nehmen die ersten Schwingungsdifferenzen stetig zu. Auch die zweiten Differenzen haben einen Gang, sie sind

nicht konstant, sondern nehmen langsam ab. Ich mußte mich hierbei, wegen der ungenügenden Genauigkeit der Hasselbergschen Zahlen, auf die von Vogt gemessenen Kanten im mittleren Teil beschränken. Das Mittel aus den ersten zehn zweiten Differenzen ist, wie auch auf Seite 301 angegeben, etwa 1,9, aus den letzten zehn etwa 1,4 Schwingungszahlen, woraus eine Abnahme der zweiten Differenzen mit wachsenden Ordnungszahlen zu erkennen ist. Die von Vogt gemessenen Kanten bilden etwa den mittleren Teil der Serie. Bei niederen Ordnungszahlen ist d' angenähert konstant. Hierauf gründete ich die folgende graphische Methode der Bestimmung der Ordnungszahlen, welche durch Rechnung geprüft wurde. Zeichnet man die Kurve der 1. Differenzen (siehe Seite 300) und verlängert sie geradlinig gegen die m-Achse — gegen den Anfang der Serie darf geradlinig extrapoliert werden, weil die Serie hier konstante zweite Schwingungsdifferenz besitzt —, so schneidet sie an einer bestimmten Stelle die d-Achse; diese Stelle ist der Ursprung des $(m\text{-}d)$-Koordinatensystems. Von hier auf der m-Achse abzählend, läßt sich jetzt leicht die Ordnungszahl jeder beliebigen Kante angeben. Diese graphische Methode ist bei Jod auf 2—3 Einheiten in Ordnungszahlen genau, bei genauer gemessenen Serien entsprechend näher dem richtigen m-Wert, weil sie alle d-Werte verwendet. Die Methode ist außerdem einfacher wie die entsprechende rechnerische. So fand sich für die Ordnungszahl x der Kante $\nu = 19\,437$ graphisch ein Wert zwischen 18 und 21.

Auch aus den einzelnen d- und d'-Werten läßt sich rasch die Ordnungszahl angeben: dividiert man nämlich die 1. Differenz d durch die mittlere 2. Differenz d', so ergibt sich die Ordnungszahl der zugehörigen Linie oder Kante. Das kann aber nur genau stimmen, wenn ziemlich exakte Messungen vorliegen. Bei diesem Verfahren ist vorausgesetzt, daß die Deslandressche Formel Gültigkeit besitzt, daß also eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung vorliegt.

Ist der Kopf der Serie ν_0, die konstante zweite Differenz d', dann ist

$$\begin{array}{lll}
\text{für } m = 0 & & \nu_0 = \nu_0 \\
m = 1 & & \nu_1 = \nu_0 + d' \\
m = 2 & & \nu_2 = \nu_1 + 2d' = \nu_0 + 3d' \\
m = 3 & & \nu_3 = \nu_2 + 3d' = \nu_0 + 6d' \\
\vdots & & \vdots \\
 & & \nu_m = \nu_{m-1} + m\,d' = \nu_0 + \frac{m \cdot (m+1)}{2} \cdot d'.
\end{array}$$

die erste Differenz d ist

$$\begin{array}{ll}
d_1 = \nu_1 - \nu_0 = d' & d_1 : d' = 1 \\
d_2 = \nu_2 - \nu_1 = 2d' & d_2 : d' = 2d' : d' = 2 \\
d_3 = \nu_3 - \nu_2 = 3d' & d_3 : d' = \quad 3 \\
\vdots & \vdots \\
d_m = \nu_m - \nu_{m-1} = m \cdot d' & d_m : d' = \quad m.
\end{array}$$

Auf diese Weise kann durch einfache Division m ermittelt werden, vorausgesetzt, daß d und d' hinreichend genau sind. Die zweite Differenz d' muß immer Mittelwert sein. Bei der C-Serie erhält man z. B. von $\lambda = 5481,2$ ab die Zahlen

d_m : d' = m	m
83,85 : 2,0 = 41,9	42
86,00 : 2,0 = 43,0	43
87,75 : 2,0 = 43,8	44
89,8 : 2,0 = 44,9	45

Diese Methode läßt sich bei den Serien verwenden, wenn die gemessenen Kanten sich am Anfang der Serie befinden, weil ja nur hier d' annähernd konstant ist. Bei den genauer gemessenen Cyanserien, bei den Serien der grünen Kohlenbande u. a. gibt dieses Verfahren ganz genaue Werte.

Im Prinzip ist es nichts anderes als eine abgekürzte Berechnung der Ordnungszahl m aus der Formel

$$\nu = \nu_0 + B\,m^2.$$

Die endgültige und genaue Berechnung der Ordnungszahlen der C-Serie geschah rechnerisch nach dem Ausdruck

$$\nu = A + B\,m^2.$$

Wegen der Ungenauigkeit der Messungen mußten alle gemessenen Linien benutzt werden. Ich habe deshalb von 30 Werten je zehn zusammengezählt, und erhielt so drei Summenwerte y_1, y_2 und y_3. Die Gleichungen lauten, wenn die Ordnungszahl der Kante 19437 mit x bezeichnet wird

$$y_1 = 10\,A + B\left[x^2 + (x+1)^2 + (x+2)^2 + \ldots + (x+9)^2\right],$$

$$y_2 = 10\,A + B\left[(x+10)^2 + (x+11)^2 + \ldots + (x+19)^2\right],$$

$$y_3 = 10\,A + B\left[(x+20)^2 + (x+21)^2 + \ldots + (x+29)^2\right],$$

oder

$$y_2 - y_1 = B\Big[(x + 10)^2 + (x + 11)^2 + \ldots + (x + 19)^2 -$$
$$\Big\{x^2 + (x + 1)^2 + (x + 2)^2 + \ldots + (x + 9)^2\Big\}\Big],$$

$$y_3 - y_2 = B\Big[(x + 20^2) + (x + 21)^2 + \ldots + (x + 29)^2 -$$
$$\Big\{(x + 10)^2 + (x + 11)^2 + \ldots + (x + 19)^2\Big\}\Big]$$

oder

$$\frac{y_2 - y_1}{y_3 - y_2} = \frac{\left[(x + 10)^2 + (x + 11)^2 + \ldots + (x + 19)^2 - \left\{x^2 + (x + 1)^2 + \ldots + (x + 9)^2\right\}\right]}{\left[(x + 20)^2 + (x + 21)^2 + \ldots + (x + 29)^2 - \left\{(x + 10)^2 + \ldots + (x + 19)^2\right\}\right]}.$$

Dieser Gleichung muß x genügen. Setzt man $x = 22$, den Wert, welcher sich aus der graphischen Methode ergeben hat, ein, so findet sich nicht genaue Befriedigung der Gleichung. Für $x = 21$ dagegen sind die beiden Seiten der Gleichung einander gleich. Also ist $x = 21$ richtiger, sofern man die Gleichung $\nu = A + Bm^2$ für den Anfang der Serie als genügend passend anerkennt. Im übrigen ergab auch die erweiterte Formel

$$\nu = A + B\,m^2 + Cm^4,$$

worin C negativ für x den gleichen Wert.

Um jeden Zweifel auszuschließen, ob $x = 21$ oder $x = 22$ zu setzen ist, habe ich die Formel

$$\nu = A + B\,m^2 + C\,m^4$$

unter beiden Annahmen berechnet und ferner zur Kontrolle $x = 19$ angenommen; es ergab sich folgende Tabelle:

ν gemessen	m	ν berechnet	Fehler	m	ν berechnet	Fehler	m	ν berechnet	Fehler
	0	19892,1		0	19913		0	19849	
19437	**21**		0,0	**22**		0,0	**19**		0,0
19084	28		0,0	29		0,0	26		0,0
18242,2	40		0,0	41		0,0	38		0,0
17319,3	50	17319,5	+ 0,2	51	17311,9	− 7,4	48	17340,3	+ 21,0
16688,1	56	16667,0	+21,1	57	16646,2	− 41,9	54	16720,6	+ 32,5

Die Fehler bei $x = 21$ sind ziemlich geringer wie bei $x = 22$ und $x = 19$; $x = 21$ erscheint deshalb als die Ordnungszahl der Kante $\nu = 19437$.

Nachdem die Frage nach den Ordnungszahlen erledigt ist, muß der Kopf der C-Serie bestimmt werden. Am besten geschieht

dies mit den obigen Summenformeln:

$$y_1 = 10A + B \cdot \sum_{r=0}^{r=9} (x + r)^2,$$

$$y_2 = 10A + B \cdot \sum_{r=10}^{r=19} (x + r)^2,$$

$$y_3 = 10A + B \cdot \sum_{r=20}^{r=29} (x + r)^2,$$

worin A die Schwingungszahl des Kopfes der C-Serie bedeutet. Es berechnet sich hieraus

$$A = \nu_0 = 19893; \quad \lambda_0 = 5027.$$

Mit Hilfe der Formel

$$\nu = \nu_0 + B\,m^2 + C\,m^4$$

aus den Werten ν_{21}, ν_{28} und ν_{40} berechnet, ergibt sich

$$\nu_0 = 19892{,}1; \quad \lambda_0 = 5027.$$

Hätte man statt $x = 21$, $x = 22$ genommen, so wäre der Kopf um etwa 5 A.-E. nach $\lambda_0 = 5022$ verschoben worden; für $x = 19$ hätte man für $\lambda_0 = 5038$ erhalten, also um etwa $2 \cdot 5 = 10$ A.-E. in der anderen Richtung verschoben.

Im Spektrum ist an der Stelle $\lambda_0 = 5027$ nichts zu sehen; die C-Serie kann mit dem Auge bis etwa an die Kante $m = 15$ verfolgt werden, dann verschwinden die Kanten infolge selektiver Absorption in diesem Teil des Spektrums. Die Intensität der Kanten ändert sich stetig. Der Kopf hat die Intensität Null, mit wachsender Ordnungszahl nimmt die Intensität zu, um bei $m = 36$ ein Maximum zu erreichen. Von hier an fällt die Stärke der Kanten gleichmäßig ab und bei etwa $m = 54$ sind die Kanten der C-Serie wieder unsichtbar geworden.

In obiger Tabelle ist der Fehler bei $m = 56$ absolut genommen ziemlich groß, mit den ersten Schwingungsdifferenzen verglichen aber nicht größer als bei der Cyanserie. Die Jodserie mit $d' = 2$ verläuft ungefähr 15mal so rasch wie die Cyanserie mit $d' = 0{,}13$. Dementsprechend sind auch die Abweichungen bei Jod viel größer wie bei Cyan.

Unten soll gezeigt werden, wie die verschiedenen Formeln für die Jodserien stimmen. Die Tabellen lassen die gleichen Schlüsse zu, wie sie bei den früher erwähnten Spektren (Cyan und grüne Kohlebande) gemacht wurden.

Die beiden anderen Kantenserien des Jodspektrums, die A-Serie und die B-Serie haben ganz ähnlichen Charakter wie die C-Serie. Zunächst mußte die Ordnungszahl bestimmt werden. Es geschah nach der Summenformel und mit Hilfe der Formel

$$\nu = A + B\,m^2 + C\,m^4.$$

In allen drei Serien fand sich für die Kante $\nu = 16688{,}1$, $\lambda = 5992{,}3$, welche die drei Serien gemeinsam haben, die gleiche Ordnungszahl $m = 56$.

Auf Grund dieser Ordnungszahlen lassen sich jetzt die Anfänge der Serien ermitteln:

die A-Serie beginnt bei $\nu_0 = 19774$, $\lambda_0 = 5057$
die B-Serie beginnt bei $\nu_0 = 19656$, $\lambda_0 = 5087$.

Der Intensitätsverlauf in diesen beiden Serien ist ganz ähnlich wie bei der C-Serie, nur ist das Intensitätsmaximum gegen Rot verschoben. Das Intensitätsmaximum der A-Serie liegt etwa bei $m = 46$, das der B-Serie bei $m = 56$, also in der gemeinsamen Kante.

Die Köpfe haben die Intensität Null, sie sind nicht sichtbar.

§ 6. Anwendung und Vergleichung von Serienformeln auf Kantenserien von Jod.

Aus der unten folgenden Tabelle soll klar hervortreten, daß die die Serie am besten darstellenden Funktionen Reihenentwicklungen

m	$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	I.	II.	III.	IV.	V.
39	18268,5	+9,1	+0,0	+0,0	+0,0	+0,0
40	191,1					
41	111,35	+8,45	+0,2	+0,45	−1,3	−0,25
42	029,40					
43	17945,9					
44	860,75		+0,15			
45	773,05					
46	683,8					
47	592,95	+7,3	+0,0	+1,65	−1,1	+0,1
48	499,65					
49	404,3		+0,8			
50	307,05					
51	208,15					
52	107,2		+1,7			
53	004,2					
54	16809,9	+4,6	+2,4	+3,3	+2,1	+2,5
55	704,6		+1,5			
56	688,1	+0,0	+0,0	+0,0	0,0	0,0

besitzen, in welchen 1. die Glieder in geraden Potenzen fortschreiten, 2. die Zeichen abwechseln.

Zum Vergleich und zur Berechnung der verschiedenen Formeln wurde die am genauesten gemessene A-Serie verwendet.

I. $\nu = \nu_0 + B\,m^2$ berechnet aus ν_0 und ν_{56}

$$B = -0{,}9840$$
$$\nu_0 = 19774$$

II. $\nu = \nu_0 + B\,m^2 + C\,m^4$ berechnet aus ν_{39}, ν_{47}, ν_{56}

$$B = -1{,}0316$$
$$C = +0{,}00000|021$$

III. $\nu = \nu_0 + B\,m + C\,m^2$ berechnet aus ν_0, ν_{39}, ν_{56}

$$B = -0{,}74414$$
$$C = -0{,}97070$$

IV. $\nu = A + B\cos(a\,m)$ berechnet aus ν_0, ν_{39}, ν_{56}

$$A = -25486{,}0$$
$$B = 45260{,}0$$
$$a = 0{,}38$$

V. $\nu = A + B \cdot e^{-(am)^2}$ berechnet aus ν_0, ν_{39}, ν_{56}

$$A = -116758{,}2$$
$$B = 136532{,}2$$
$$a = 0{,}0027$$

Auch bei der B-Serie paßt von den abgebrochenen Potenzreihen am besten

$$\nu = A + B\,m^2 + C\,m^4 + \ldots\,,$$

wobei $B > 0$, $C < 0$ ist.

IV. Über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kantenserien in einem Bandenspektrum. (Jod, Toluol, Cyan, Stickstoff.)

§ 7.

In der folgenden Tabelle sind die Serien C, A und B miteinander verglichen.

Serie	λ_0	ν_0	Konstante B der Formel $\nu = A + B\,m^2$	Intensitätsmaximum
C-Serie . . .	5027	19893	− 1,0316	$m = 36$
A-Serie . . .	5057	19774	− 0,9953	$m = 46$ etwa
B-Serie . . .	5087	19656	− 0,9520	$m = 56$

Es ergeben sich die Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Köpfe der Kantenserien folgen sich nach Rot in konstanten Abständen von etwa 30 A.-E. oder etwa 118,5 Schwingungszahlen.

2. Die Intensitätsmaxima sind in den drei Serien ebenfalls nach Rot verschoben.

3. Alle drei Serien haben eine gemeinsame Kante $\nu_0 = 16688,1$, $\lambda_6 = 5992,3$, welche

4. in allen Serien die gleiche Ordnungszahl $m = 56$ trägt.

Nach den Gesetzmäßigkeiten unter 1., 3. und 4. ist es möglich, das ganze Spektrum von Jod durch eine Formel mit gesetzmäßig veränderlichen Konstanten darzustellen. Der Einfachheit halber sei die Formel

$$\nu = A + B\, m^2$$

gewählt.

Es ist I. C-Serie: $\nu_m' = \nu_0' + B'\, m^2$,

A-Serie: $\nu_m'' = \nu_0'' + B'' m^2 = (\nu_0' - 118,5) + B''\, m^2$

aus I. ist $\nu_{56}' = \nu_0' + B' \cdot 56^2$,

$$B' = \frac{\nu_{56}' - \nu_0'}{56^2};$$

aus II. ist

$$B'' = \frac{\nu_{56}'' - \nu_0''}{56^2},$$

da nach Gesetzmäßigkeit (3)

$$\nu_{56}' = \nu_{56}''$$

ist, so gilt:

$$B'' = B' \cdot \frac{\nu_{56}' - \nu_0''}{\nu_{56}' - \nu_0'} = B' \cdot \frac{\nu_{56}' - (\nu_0' - 118,5)}{\nu_{56}' - \nu_0'} = B' \cdot q',$$

wobei q' für

$$\frac{\nu_{56}' - (\nu_0' - 118,5)}{\nu_{56}' - \nu_0'}$$

steht.

Setzt man die C-Serie als die erste Serie, die A-Serie als die zweite, die B-Serie als die dritte Serie an, so gilt allgemein für die $r$te Serie

$$B^{(r)} = B' \cdot \frac{\nu_{56}' - [\nu_0' - (r-1) \cdot 118,5]}{\nu_{56}' - \nu_0'} = B' \cdot q^{(r)}.$$

Die allgemeine Formel lautet:

$$\nu^{(r)} = \left[\, \nu_0' - (r-1) \cdot 118,5 \,\right] + B' \cdot q^{(r)} \cdot m^2.$$

Diese Gleichung gibt für

$r = 1$ die C-Serie,
$r = 2$ die A-Serie und
$r = 3$ die B-Serie.

Zur Prüfung der allgemeinen Formel sei die Konstante B der A- und B-Serie aus der C-Serie berechnet und mit der oben angegebenen unabhängig davon bestimmten verglichen.
Es ist

$B'' = B' \cdot q' = -0{,}993$ statt $-0{,}9953$ in der Tabelle,
$B''' = B' \cdot q'' = -0{,}958$ statt $-0{,}952$ „ „ „

Die Formel bewährt sich demnach gut, wenn man die Ungenauigkeit der Deslandresschen Formeln berücksichtigt.

Außer den drei durch die allgemeine Formel wenigstens angenähert dargestellten Kantenserien sind noch Teile von weiteren Serien gemessen. Schon Thalén[21]) mißt außer der C-, A- und B-Serie noch vier andere, die alle erst jenseits der Konvergenzkante erscheinen. Es sind die Serien D, E und F, welche alle in der Konvergenzkante $\lambda = 5992{,}3$ konvergieren, wie die Rechnung ergibt, und dort die gleiche Ordnungszahl $m = 56$ haben.

Wird in der allgemeinen Formel $r = 4$ gesetzt, so bekommt man die vierte Serie mit dem Kopf $\lambda = 5027 + 3{,}30 = 5117$, welche wirklich mit der D-Serie identisch ist. Ebenso ergibt sich die E- und F-Serie für $r = 5$ bzw. $r = 6$.

Die berechneten Werte können nicht ganz genau mit den gemessenen der D-, E- und F-Serie übereinstimmen, denn die Zahlen von Thalén sind nur auf 1—2 A.-E. genau und außerdem gilt die Formel $\nu = A + B\,m^2$, von der ausgegangen wurde, nur am Anfang der Serien, bei höheren Ordnungszahlen nur noch angenähert.

Auch in den sonst gleichen Intensitätsverlauf der Kanten zeigenden D-, E- und F-Serien erscheinen die Maxima der Intensität um etwa je 10 Einheiten der Ordnungszahlen nach Rot verschoben, sowie es der Verschiebung ihrer Köpfe um den konstanten Betrag von je 30 A.-E. nach Rot entspricht.

Wenn auch die Formel nur ungefähr gilt, so läßt sich doch ein Gesetz erkennen: aus einer Grundserie gehen alle übrigen Serien hervor; dabei erleiden sie eine doppelte Verschiebung:

1. Die Anfänge verschieben sich um den scheinbar konstanten



Betrag von 30 A.-E. nach Rot; dies würde einer Parallelverschiebung der Grundserie entsprechen.

2. Die Serien erleiden in sich selbst eine Verschiebung: mit der C-Serie beginnend, nehmen die angenähert konstanten zweiten Schwingungsdifferenzen d' von Serie zu Serie ab;

bei der C-Serie ist etwa $d' = 2$ Schwingungszahlen
" " A- " " " $d' = 1{,}95$ "
" " B- " " " $d' = 1{,}9$ "

Die ersten Serien verlaufen etwas rascher, haben größere erste Schwingungsdifferenz, wie die Serien von höherem r. Das drückt sich aus in den Konstanten B der Formel $\nu = A + B\,m^2$.

Bei der C-Serie ist $B = -1{,}0316$, bei der B-Serie nur noch $B = -0{,}952$, bei den folgenden Serien ist B dem absoluten Betrag nach noch kleiner.

Es scheint, daß die Zahl r auch kleiner als 1 sein kann, also $r = 0, -1, -2$.

Es müßten noch Serien vorhanden sein, welche, um 30, 60, 90 A.-E. gegen Violett verschoben, vor der C-Serie beginnen. In der Tat sieht man, bei Kanten der C-Serie von niederer Ordnungszahl, Kanten von neuen, aber sehr schwachen Serien auftreten. Vielleicht liegen die Verhältnisse so: da das Maximum der Intensität sich von Serie zu Serie der Verschiebung des Kopfes um je 30 A.-E. entsprechend, um etwa 10 Einheiten der Ordnungszahlen verschiebt, werden vor der C-Serie, also noch weiter gegen Violett beginnend, noch drei Serien vorhanden sein. Die erste dieser Serien wäre die Grundserie mit dem Kopf $\lambda = 5027 - 3{,}30 = 4937$; bei dieser Serie läge das Intensitätsmaximum am Anfang.

Man hätte also folgendes:

1. Serie $\lambda_0 = 4937$,
2. " $\lambda_0 = 4967$,
3. " $\lambda_0 = 4997$,
4. " $\lambda_0 = 5027$ oder C-Serie,
5. " $\lambda_0 = 5057$ " B-Serie,
6. " $\lambda_0 = 5087$ " A-Serie.

Beim Vergleich des Bandenspektrums des Jod mit dem anderer Stoffe, z. B. von Toluol, Cyan, Stickstoff u. a., ergeben sich allgemeine Gesetze.

Das Absorptionsspektrum des Toluoldampfes[22]) besteht aus

etwa zehn Kantenserien, welche parallel nebeneinander herlaufen. Die Köpfe der Serien, welche im Violett liegen, müssen ebenso wie je zwei entsprechende Kanten benachbarter Serien demnach gleichen Abstand von etwa 6,3933 Schwingungszahlen haben. Die Intensitätsmaxima scheinen ganz entsprechend dieser Verschiebung in konstanten Abständen (in Ordnungszahlen gemessen) nach Rot zu rücken. Bei Toluol gehen alle Serien, wie Cremer gefunden hat, durch eine reine Parallelverschiebung um $r \cdot 6{,}3933$, wo $r = 1, 2, 3 \ldots$ gesetzt werden muß, aus einer Grundserie $r = 0$ hervor. Bei Jod dagegen findet neben der Parallelverschiebung der Köpfe noch eine Streckung der Serien in sich statt, wie ich gezeigt habe.

Die Kantenserien des Cyan-Bandenspektrums verhalten sich wahrscheinlich ähnlich. Es laufen auch etwa fünf Kantenserien nebeneinander her, doch sind sie nicht kongruent wie bei Toluol, sondern zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Jodserien.

Auch bei den fünf bekannten Kantenserien des Stickstoffs scheint mir auch eine Parallelverschiebung vorzuliegen.

In einer Gleichung drücken sich also die gesetzmäßigen Beziehungen der Kantenserien untereinander in folgender Weise aus:

$$\nu = (\nu_0 + r \cdot d) + B \cdot f(m^2),$$

wo zu setzen ist:

$$r = 0, 1, 2, 3 \ldots \qquad m = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

ν_0 ist der Kopf der Grundserie $r = 0$, d der konstante Abstand der Köpfe der aufeinanderfolgenden Kantenserien; $f(m^2)$ ist die Serienfunktion. Für B lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

im Falle a) ist B eine Konstante
„ „ b) ist B eine Funktion von r,
also $B = \varphi(r)$;

$r = 0, 1, 2, 3 \ldots$ gesetzt, ergibt, mit der Grundserie beginnend, nacheinander die verschiedenen Kantenserien. Läßt man für einen bestimmten Wert von r, die Größe m die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen, so erhält man nacheinander die Linien der betreffenden Kantenserie.

Bei reiner Parallelverschiebung (Toluol) ist B für das ganze Spektrum eine Konstante, im anderen Falle ist B abhängig von r, es ändert sich von Serie zu Serie: Fall b) $B = \varphi(r)$. Es scheint deshalb, daß die Köpfe nur bei reiner Parallelverschiebung wirklich genau gleichen Abstand haben, sonst aber in Abständen aufeinander folgen, die sich nur wenig ändern. Die Funktion $B = \varphi(r)$ ist



vielleicht eine lineare Funktion, welche, als Kurve dargestellt, eine Gerade mit sehr kleiner Steigung ergeben wird.

Da über die Köpfe von Kantenserien überhaupt keine Messungen vorliegen, lassen sich darüber nur Vermutungen äußern. Die bei der Berechnung der Köpfe aus dem bekannten Stück der Serie auftretenden Fehler werden fast immer diese geringen Änderungen der Abstände übersteigen.

Auch in dem relativ günstigen Falle der Jodserien, wo ausnahmsweise ziemlich viel Kanten in einer Kantenserie gemessen werden konnten, ist es fraglich, ob die Köpfe in genau konstanten Abständen aufeinander folgen.

Doch wird man allgemein behaupten dürfen:

In den Bandenspektren lassen sich zwei Typen unterscheiden:

1. Bandenspektren, bei welchen die Köpfe der Kantenserien genau konstanten Abstand haben; sie werden dargestellt durch Formel (1a), wo B konstant ist. Alle Serien sind kongruent und lassen sich durch reine Parallelverschiebung zur Deckung bringen (Toluol).

2. Bandenspektren, bei welchen die Köpfe der aufeinanderfolgenden Kantenserien wahrscheinlich nicht in genau konstanten Abständen aufeinanderfolgen, sondern selbst wieder eine Serie bilden. Die Kantenserien sind ferner nicht identisch und lassen sich nicht durch reine Parallelverschiebung zur Deckung bringen (Jod, Cyan, Stickstoff). Ihre Darstellung erfolgt durch (1b), wo $B = \varphi(r)$ ist.

Über die Funktion $B = \varphi(r)$, die bei Jod angenähert eine Konstante sein wird, können erst weitere Messungen Aufschluß geben. Sie sind jedoch ziemlich aussichtslos, da bis jetzt noch nie ein Kopf einer Kantenserie beobachtet werden konnte. Es bleibt nur übrig, die Köpfe der Kantenserien aus dem bekannten Teil der Kantenserie zu berechnen. Und auch diese Berechnung wird nur dann Sinn und Erfolg haben, wenn erstens mehrere Kantenserien vorliegen und zweitens, wenn von all diesen Kantenserien ein großer Bereich, d. h. eine große Zahl von Kanten gemessen wird. Nur dann wird eine Berechnung der Ordnungszahlen und eine Bestimmung der Köpfe möglich sein. Bei Jod finden sich die beiden Bedingungen noch relativ gut erfüllt, bei Stickstoff dagegen mit etwa 4 Kantenserien von je 6 Kanten und bei Cyan mit 4 Serien von je 4 Kanten liegen die Verhältnisse so ungünstig, daß eine Berechnung der Köpfe kaum ausgeführt werden kann.

V. Ableitung der qualitativen und quantitativen Eigenschaften der Bandenspektren aus dem Rutherfordschen Atommodell.

§ 8. Das Atommodell.

Auf Grund der experimentellen Daten, welche die Erforschung der Bandenspektren und ihrer Serien ergeben haben, sind verschiedene Theorien über die Bandenserien aufgestellt worden. Die wichtigste Frage derselben ist die nach dem Atommodell, d. h. nach dem schwingenden Körper, welcher die Lichtwellen ausstrahlt. Wir sehen hierbei von den physikalisch-chemischen Vorgängen der Absorption und Emission im Bandenspektrum ab. Diese können später dazu dienen, besondere Eigenschaften des Atommodells, die dem Atom allein nicht zustehen, zu erklären.

In der zu gebenden Theorie bin ich von Rutherford's Atommodell[23]) ausgegangen. Es ist eine Vereinfachung des Modells von J. J. Thomson[24]). Dieses besteht aus einer gleichmäßig mit positiver Elektrizität geladenen Kugel, in deren Inneren mit negativer Elektrizität geladene Teilchen — Elektronen — in Ringen angeordnet sind. Rutherford's Modell unterscheidet sich von dem J. J. Thomson's wesentlich dadurch, daß hier der Radius der Kugel mit positiver Ladung sehr klein ist, klein sogar verglichen mit dem Radius der Elektronen. Die Elektronenringe rotieren um diese Kugel von positiver Elektrizität um den sogenannten „Kern“ als Mittelpunkt. Die Masse dieses Kerns ist sehr groß im Vergleich mit der Masse der Elektronen; sie macht deshalb fast den gesamten Teil der Atommasse aus.

Die folgende Theorie hält sich mit einigen Abänderungen in der Hauptsache an die, welche J. W. Nicholson[25]) für das Spektrum des Nebulium und des Protofluorin aufgestellt hat. Nicholson ist es gelungen, mit Hilfe dieser Theorie die sich ihrerseits auf die Theorien von E. Riecke, J. H. Jeans und J. J. Thomson stützt, eine große Anzahl von Linien darzustellen, welche in dem Spektrum der Sternnebel bzw. der Sterne auftreten und weder dem Wasserstoff noch dem Helium zugeschrieben werden können. Ferner werden auch noch Gedanken aus der Theorie von H. Nagaoka[26]) über Linien und Bandenspektren verwertet.

§ 9. Ableitung einer Formel für die Schwingungszahlen der Bandenserien. Diskussion der Formel.

Ich nehme ein Atom an, bestehend zunächst aus einem Ring von n-Elektronen, die in gleichen Winkelintervallen gleichmäßig

um einen positiven Kern von der Ladung $p \cdot e$ rotieren; p ist eine ganze Zahl. Die Masse des Kerns ist M, die des Elektrons m. Der Radius des Elektronenkreisringes sei a.

Wirken von außen irgendwelche Kräfte auf dieses System, so wird es dadurch in Schwingungen versetzt, welche die Ursache der Absorption und Emission von Lichtwellen sind. Dabei kann es sich nur um Schwingungen mit kleinen Amplituden handeln, stärkere würden die Gleichgewichtsrotation zu sehr stören, der Ring würde zerfallen. Diese Schwingungen werden nach drei Richtungen zerlegt: in Schwingungen senkrecht zur Ebene des Ringes, Schwingungen in der Richtung des Radius a und in Schwingungen im Ring selbst (senkrecht zu den beiden ersten). Da für die Ausstrahlung der Bandenserien hauptsächlich nur die Schwingungen senkrecht zur Ringebene in Betracht zu kommen scheinen, ist die theoretische Behandlung darauf beschränkt worden.

Das System sei bezogen auf Zylinderkoordinaten. Der Anfangspunkt des Koordinatensystems ist fest im Raume und fällt mit dem Kern des ungestörten Atomsystems zusammen. Die Ebene des Ringes ist die (r, φ)-Polarkoordinatenebene, senkrecht dazu werden die z-Koordinaten gerechnet.

Wenn das Atomsystem unter der Einwirkung irgend einer äußeren Kraft steht, und das Elektron aus seiner Gleichgewichtslage im Ringe gebracht ist, so wirken auf ein Elektron vom Ring aus Kräfte verschiedener Richtung.

Auf jedes Elektron werden nach dem Coulombschen Gesetz zwei Arten von Kräften ausgeübt: vom Kern eine anziehende:

$$\frac{p \cdot e^2}{a^2};$$

ferner eine abstoßende Kraft $K_{(n,s)}$, mit der das $s$te Elektron auf das $n$te Elektron wirkt,

$$\frac{e^2}{R_{(n,s)}^2},$$

wo $R_{(n,s)}$ der Abstand des $s$ten vom $n$ten Elektron bedeutet. Sind $z_{(n)}$ und $z_{(s)}$ die z-Koordinaten des $n$ten und des $s$ten Elektrons, dann ist die abstoßende Kraft $Z_{(n,s)}$ in Richtung der positiven z-Achse:

$$Z_{(n,s)} = \frac{e^2}{R_{(n,s)}^2} \cdot \cos(R_{(n,s)} z), \qquad \cos(R_{(n,s)} z) = \frac{z_{(n)} - z_{(s)}}{R_{(n,s)}};$$

$$Z_{(n,s)} = \frac{e^2 \cdot (z_{(n)} - z_{(s)})}{R_{(n,s)}^3}.$$

Für kleine Schwingungen ist aber der Abstand $R_{(n,s)}$ des

$s$ten vom $n$ten Elektron des gestörten Ringes angenähert gleich dem Abstand dieser Elektronen im ungestörten Ring.

Im ungestörten Ring ist:

$$R_{(n,s)} = 2a \cdot \sin\frac{\pi(n-s)}{n} = 2a \cdot \sin\frac{\pi \cdot s}{n}.$$

Dieser Wert eingesetzt, ergibt:

$$Z_{(n,s)} = \frac{e^2 \cdot (z_{(n)} - z_{(s)})}{8a^3 \cdot \sin^3\frac{\pi \cdot s}{n}} = \frac{e^2 (Z_{(n)} - Z_{(s)})}{8a^3} \cdot \operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n}.$$

Die Gesamtkraft aller Elektronen auf das $n$te Elektron ist dann:

$$Z_{(n)} = \sum_{s=1}^{s=n-1} \frac{e^2}{8a^3} \cdot (z_{(n)} - z_{(s)}) \cdot \operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n}$$

oder

$$Z_{(n)} = \frac{e^2}{8a^3} \cdot z_{(n)} \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n} - \frac{e^2}{8a^3} \sum_{s=1}^{s=n-1} z_{(s)} \cdot \operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n}.$$

Die z-Komponente der anziehenden Kraft $Z_{(n,k)}$ des Kernes auf das $n$te Elektron ist:

$$Z_{(n,k)} = -\frac{p \cdot e^2}{a^2} \cdot \cos(a, z); \quad \text{es ist } \cos(a, z) = \frac{z_{(n)} - \zeta}{a},$$

wo ζ die z-Koordinate des verschobenen Kernes bedeutet.

Es wird dann

$$Z_{(n,k)} = -\frac{p \cdot e^2 \cdot (z_{(n)} - \zeta)}{a^3}.$$

Außer diesen beiden Kräften wirkt bei dem nicht stationären Zustand auf das $n$te Elektron eine vom Kern fortschleudernde Zentrifugalkraft, die von Nicholson nicht berücksichtigt ist. Ihre Komponente $Z_{(r)}$ ist:

$$Z_{(r)} = +m a \omega^2 \cdot \frac{(z_{(n)} - \zeta)}{a} = +m \cdot \omega^2 \cdot (z_{(n)} - \zeta),$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Ringes bedeutet. Die Bewegungsgleichung für das $n$te Elektron lautet:

$$m \cdot \frac{d^2 Z_{(n)}}{dt^2} = Z_{(n)} + Z_{(n,k)} + Z_{(r)},$$

$$m \cdot \frac{d^2 Z_{(n)}}{dt^2} = \frac{e^2}{8a^3} \cdot \left\{ z_{(n)} \cdot \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n} - \sum_{s=1}^{s=n-1} z_{(s)} \operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n} - 8p(z_{(n)} - \zeta) \right\}$$
$$+ m\omega^2 (z_{(n)} - \zeta).$$

Der Einfachheit halber sei angenommen, der Kern sei relativ zu dem Elektronenring in Ruhe, da ja im allgemeinen gleichzeitig in der Richtung der positiven z-Achse ebensoviel Elektronen

schwingen wie in Richtung der negativen z-Achse. Die infolge der Verschiebung der Elektronen parallel zur z-Achse auftretenden Kräfte auf den Kern heben sich in ihrer Gesamtwirkung auf oder haben jedenfalls keinen nennenswerten Einfluß auf die zu untersuchenden Schwingungen. Diese Annahme hängt übrigens sehr wesentlich mit der Stabilität des Systems zusammen und wird in einem besonderen Kapitel noch genauer behandelt werden.

Der Kern befinde sich im Ursprung des Koordinatensystems, dann ist $\zeta = 0$ und die Bewegungsgleichung für die Schwingungen des $n$ten Elektrons wird:

$$1.\quad m \cdot \frac{d^2 z_{(n)}}{dt^2} = \frac{e^2}{8\,a^3}\left\{ z_{(n)} \left[\sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} - 8p\right] - \sum_{s=1}^{s=n-1} z_{(s)} \cdot \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n}\right\} + m \cdot \omega^2 z_{(n)}.$$

Es sei angenommen, daß die äußere Kraft, welche auf dem Elektronenring nach Gleichung (1) einwirkt, die Elektronen in Schwingungen versetzt von der Form:

$$2.\quad z = A \cdot e^{i\left(\nu t - \frac{2\pi x}{l}\right)}.$$

Die Elektronen führen also eine periodische Bewegung mit der Periode $\frac{2\pi}{\nu}$ aus; die Schwingungen pflanzen sich auf dem Elektronenring in Form dieser Welle fort. Die Länge der Welle ist l und $\frac{2\pi x}{l}$ ihre Phase. Da es sich um einen kreisförmigen Träger der Welle handelt, stellt sich x als Bogen dar. Für das $s$te Elektron ist

$$x = \frac{2\pi a}{n} \cdot s;$$

die Gleichung (2) wird

$$z_{(s)} = A \cdot e^{i\left(\nu t - \frac{(2\pi)^2 \cdot s a}{n \cdot l}\right)}.$$

Über die Länge l der Welle auf dem Elektronenring, welche von $\lambda = \frac{c}{\nu}$ verschieden ist, sind weiter folgende Annahmen gemacht: auf dem Elektronenring seien nur solche Wellen möglich, deren Wellenlängen der Gleichung genügen.

$$3.\quad l = \frac{2\pi a}{h},$$

wo $h = 1, 2, 3 \ldots.$ gesetzt wird. $h = 1$ gibt die Wellenlänge der Grundwelle $l = 2\,a\,\pi$. Auf dem Elektronenring mit dem Radius a können beliebig viel Wellen entstehen, entsprechend den Werten $h = 1, 2, 3 \ldots.$ So weit folgt die Darstellung genau der Nichol-

sonschen Theorie; im folgenden sind neue Lösungsversuche gegeben. Wie weiter unten eingehend erörtert werden soll, scheint es mir richtiger vorauszusetzen, daß die Grundwelle, d. h. die erste mögliche Welle, die Wellenlänge $l = \frac{2a\pi}{n}$ besitzt, wo n die Zahl der Elektronen im Ring bedeutet. Die erste mögliche Welle hätte nach meiner Annahme also eine Wellenlänge gleich dem Abstand zweier benachbarter Elektronen. Die ganze Reihe von möglichen Wellen ist dann gegeben durch:

4. $$l = \frac{2a\pi}{n+k}$$

wobei $k = 0, 1, 2 \ldots$ zu setzen ist. $k = 0$ ist die Grundwelle. Infolgedessen wird die Gleichung für die Welle

$$z_{(s)} = A \cdot e^{i\left(\nu \cdot t - \frac{(2\pi)^2 s a}{n \cdot \frac{2\pi a}{n+k}}\right)}$$

$$z_{(s)} = A \cdot e^{i\left(\nu \cdot t - 2\pi s - \frac{2\pi s k}{n}\right)}$$

$$z_{(s)} = A \cdot e^{i\left(\nu \cdot t - \frac{2\pi s k}{n}\right)}.$$

Dieser Ausdruck, in die Differentialgleichung (1) eingeführt, ergibt schließlich für ν

$$m \cdot \nu^2 = \frac{e^2}{8a^3}\left\{8p - \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} + \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n}\left(e^{i\frac{2\pi k}{n}}\right)^{(n-s)}\right\} - m \cdot \omega^2.$$

Um ω zu eliminieren, ist noch folgendes zu berücksichtigen. Außer der periodischen Bewegung des Elektrons, deren Schwingungszahl $\frac{\nu}{2\pi}$ durch die letzte Gleichung dargestellt wird, vollführt das Elektron noch eine Rotationsbewegung. Es rotiert in einem Elektronenring auf kreisförmiger Bahn mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit um den positiven Kern. Dabei bleiben die Elektronen im Ring in gleichen Winkelintervallen.

Ist die Winkelgeschwindigkeit ω — welche gegen die Geschwindigkeit des Lichtes klein sein soll, wegen der sonst zu berücksichtigenden elektromagnetischen Kraft —, dann wirkt auf jedes Elektron eine Zentrifugalkraft $m \cdot a \cdot \omega^2$, welche das Elektron vom Kern fortzuschleudern sucht. Außerdem wirkt auf das Elektron die anziehende Kraft des Kernes — von der Größe $\frac{p \cdot e^2}{a^2}$ — und die abstoßenden Kräfte aller übrigen Elektronen des Ringes.

(Schluß folgt in Heft 12.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XV. Band. 1916. Heft 12.

Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren.

Von

Dr. L. Kilchling.

(Schluß.)

Die radiale Komponente der abstoßenden Kraft des $s$ten Elektrons auf das $n$te Elektron ist

$$\frac{e^2}{R_{(n,s)}^2} \cdot \sin\frac{s\pi}{n}.$$

Der Abstand $R(n, s)$ des $n$ten vom $s$ten Elektron ist aber:

$$R_{(n,s)} = 2a\sin\frac{s\pi}{n}.$$

Die gesuchte Komponente wird:

$$\frac{e^2}{4a^2\sin\frac{s\pi}{n}} = \frac{e^2}{4a^2}\cdot \operatorname{cosec}\frac{s\pi}{n}.$$

Die radiale Komponente der abstoßenden Kräfte aller Elektronen auf das $n$te Elektron ist dann

$$\frac{e^2}{4a^2}\sum_{s=1}^{s=n-1}\operatorname{cosec}\frac{s\pi}{n}.$$

Im Falle der gleichmäßigen Rotation müssen die radial nach außen gerichteten Kräfte gleich sein den radial nach innen gerichteten. Es gilt für das $n$te Elektron die Gleichgewichtsbedingung

$$5.\qquad m a\omega^2 + \frac{e^2}{4a^2}\sum_{s=n}^{s=n-1}\operatorname{cosec}\frac{s\pi}{n} = \frac{p e^2}{a^2}.$$

Daraus wird

$$m\omega^2 = \frac{e^2}{a^3}\left\{p - \frac{1}{4}\cdot\sum_{s=1}^{s=n-1}\operatorname{cosec}\frac{s\pi}{n}\right\}.$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichung für $m v^2$ ein, so findet sich:

$$m v^2 = \frac{e^2}{8a^3}\left\{2\sum_{s=1}^{s=n-1}\operatorname{cosec}\frac{s\pi}{n} - \sum_{s=1}^{s=n-1}\operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n} + \sum_{s=1}^{s=n-1}\operatorname{cosec}^3\frac{s\pi}{n}\cdot\left(e^{i\frac{2\pi k}{n}}\right)^{(n-s)}\right\}.$$

Durch die Substitution

$$\sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec} \frac{s\pi}{n} = S_1 \text{ und } \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} = S_2$$

bekommt man

$$6. \quad \nu = \frac{e}{\sqrt{8 a^3 m}} \cdot \sqrt{2 S_1 - S_2 + \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} \cdot \left(e^{i \frac{2\pi k}{n}}\right)^{n-s}}.$$

Die Gleichung liefert die Periode $\frac{\nu}{2\pi k}$ der möglichen Schwingungen, wenn darin k nacheinander die Reihe der ganzen Zahlen mit $k = 0$ beginnend durchläuft.

Die Theorie stützt sich auf das Rutherfordsche Atommodell; es besteht aus einem positiven Kern mit der Ladung $p \cdot e$, wobei p irgendeine große Zahl und ungefähr gleich dem halben Atomgewicht des betreffenden Elementes ist.[27])

In dieser Zahl unterscheiden sich die Atome der verschiedenen Elemente; sie macht die besonderen Eigenschaften des Elementes aus. Um den Kern können dann Elektronen in beliebiger Zahl n rotieren. Es können also bei einem Element Atome vorkommen, welche neutral sind, oder die positive oder negative Ladungen besitzen.

Es sei irgendein Atom mit bestimmtem p und n angenommen. Dann sind S_1 und S_2 Konstanten. Läßt man k nacheinander die Werte $k = 0, 1, 2, 3 \ldots.$ annehmen, so erhält man eine Serie von Linien. Die Serie hat ganz den Typus der Bandenlinienserien.

Setzt man

$$2 S_1 - S_2 = K_0,$$

$$\sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} = K_{(n-s)},$$

$$\frac{e}{\sqrt{8 a^3 m}} = R,$$

dann ist

$$\nu = R \cdot \sqrt{K_0 + K_1 \cdot e^{i \frac{2\pi k}{n}} + K_2 \cdot \left(e^{i \frac{2\pi k}{n}}\right)^2 + K_3 \cdot \left(e^{i \frac{2\pi k}{n}}\right)^3 + \ldots.}$$

Entwickelt man die einzelnen Glieder, so ergibt sich für ν^2 bezw. für ν schließlich eine Potenzreihe von der Form

$$7. \quad \nu = R_0 \pm (R_1 - R_2 \cdot k^2 + R_3 k^4 - \ldots.) \; k = 0, 1, 2, 3 \ldots.$$

Dies ist aber eine Reihe, wie sie im ersten Teil der Arbeit für die Bandenserien am besten passend gefunden wurde. Gibt man darin k nacheinander die Werte $k = 0, 1, 2, 3 \ldots.$, so erhält man eine Serie vom Typus einer Bandenserie. Nach der Theorie braucht

diese Serie kein Ende zu haben, denn k kann beliebig hohe Werte annehmen. H. Nagaoka[28]) hat in seiner Theorie eine ähnliche Formel erhalten, nur beginnt seine Serie mit $k = 1$.

Auch über die Intensitätsverhältnisse läßt die Formel auf Grund der Ableitung einen Schluß zu; $k = 0$, d. h. die Grundwelle auf dem Elektronenring, wird die stärkste Linie geben, die nachfolgenden Linien werden rasch an Intensität abnehmen und bei hohem k ganz verschwinden. Man sieht hieraus: Die aus der Formel durch Änderung der Werte k hervorgehende Serie — ich nenne sie k-Serie — ist nichts anderes als eine Serie von Linien, d. h. eine Bande mit der Kante $k = 0$.

Setzt man bei gleichbleibendem p einen anderen Wert n in die Gleichung (7) ein, und läßt wieder k die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen, so ergibt sich eine zweite k-Serie. Für jedes neue n, d. h. für jede beliebige Anzahl von Elektronen im Elektronenring, entsteht eine neue k-Serie. Das Element besitzt ebensoviel k-Serien, als es Elektronenringe verschiedener Elektronenzahl n besitzt. Jedem Elektronenring entspricht eine k-Serie; jede k-Serie kommt dadurch zustande, daß auf einem bestimmten Elektronenring Wellen mit verschiedenen, durch die aufeinanderfolgenden Werte von k festgelegten Längen $\lambda = \frac{2 a \pi}{n + k}$ fortschreiten, wobei jede Welle die Ursache einer bestimmten Linie der Serie ist. Es wird angenommen, daß dabei der Radius a des Ringes konstant bleibt.

Geht man von einem Ring von n Elektronen fortlaufend zu Ringen von $(n - 1)$, $(n - 2)$ .... über, so liefert die Formel auch eine Serie. Denn jetzt wird k konstant gehalten, während n vom neutralen Atom ausgehend die Werte p, $p + 1$, $p + 2$, $p + 3$ ...., $p - 1$, $p - 2$, $p - 3$ .... durchläuft. Hierbei kann a variieren. Die Ausdrücke K_0, K_1, K_2 .... sind dann nicht mehr konstant. Die Werte, welche die Formel liefert, bilden eine Reihe von ähnlichem Typus wie die k-Serien. Es läßt sich ν in eine Potenzreihe verwandeln, welche nach Potenzen von n fortschreitet.

Die so erhaltene Serie heiße n-Serie.

Der Kopf der n-Serie wird erhalten, wenn man $n = 2$ setzt, d. h. er wird ausgestrahlt von einem Elektronenring mit zwei Elektronen. Setzt man nämlich in der Formel $n = 1$, so sind die Summen alle $= 0$, ν also $= 0$; d. h. in diesem Fall schwingt das Elektron überhaupt nicht. Wenn nur ein Elektron vorhanden ist, so kann von einem eigentlichen elastischen Ring gar nicht gesprochen werden, denn im Ring selbst sind in diesem Falle keine

Kräfte wirksam. Wird jetzt das Elektron, welches im Gleichgewicht auf ringförmiger Bahn um den Kern rotiert, von einer äußeren Kraft aus dieser Bahn gestoßen, so ist keine elastische Kraft des Ringes vorhanden, welche es wieder auf die ursprüngliche Bahn zurückzieht, d. h. es kann ein einziges Elektron überhaupt nicht schwingen.

Die n-Serien entsprechen den Serien von Kanten der Bandenspektren. [Sie nehmen aus jeder Bande die entsprechenden Linien, d. h. solche mit gleichem k auf.] Die eigentliche Kantenserie erhält man aus der Formel, indem $k = 0$ gesetzt wird, und n die Werte 2, 3, 4 annimmt.

Die Ordnungszahl m der Kanten ist nicht identisch mit n, sondern es ist:

$$m = n - 2;$$

$$m = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots \qquad n = 2,\ 3,\ 4,\ 5 \ldots$$

Führt man in die Formel für n $m + 2$ ein, so ergibt sich die eigentliche Serienformel.

[Es findet sich folgendes System von n-Serien:

$k = 0 \left\{ \begin{array}{l} n = 2, 3, 4 \ldots\ldots \\ m = 0, 1, 2, 3 \ldots \end{array} \right\}$ Kantenserie, n-Serie der Köpfe der k-Serien,

$k = 1 \left\{ \begin{array}{l} n = 2, 3, 4 \ldots\ldots \\ m = 0, 1, 2 \ldots\ldots \end{array} \right\}$ n-Serie der 1. Bandenlinien der k-Serie,

$k = 2 \left\{ \begin{array}{l} n = 2, 3, 4 \ldots\ldots \\ m = 0, 1, 2 \ldots\ldots \end{array} \right\}$ n-Serie der 2. Bandenlinien der k-Serien

usw.

Das Bandenspektrum besitzt ebensoviel n-Serien als Linien in den k-Serien vorhanden sind. Praktisch ist immer nur die Kantenserie, d. h. also die n-Serie der Köpfe der k-Serien, auffällig, da sie die stärksten Linien $k = 0$ der k-Serien enthält. Die anderen n-Serien reihen sich fast immer eng an die Kantenserie an.]

Die n-Serie unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von der k-Serie. Während die k-Serie theoretisch kein Ende zu haben braucht, kann die n-Serie nur so viel Glieder besitzen, als verschieden geladene Elektronenringe, d. h. Elektronenringe von verschiedener Elektronenzahl vorhanden sind. Verschieden geladene Ringe sind aber nur eine beschränkte Anzahl möglich. Geht man vom neutralen Ring aus, und läßt nacheinander Elektronen ausgestoßen bzw. aufgenommen werden, so wird dies nur so lange möglich sein, als der Ring noch zusammenhält. Jedenfalls existiert ein durch die Ladung des Kernes bedingtes Maximum und Minimum der Elektronenzahl und damit der Anzahl der Glieder einer n-Serie.

Der Kopf der n-Serie $n = 2$, $m = 0$ und die folgenden Serien-

glieder, $m = 1, 2, 3$, ebenso die Kanten mit hoher Ordnungszahl werden nie zu beobachten sein, da die sie ausstrahlenden Elektronenringe nicht bestehen können (vgl. hierzu Nicholson).[29]

§ 10. Allgemeine Betrachtungen über den Intensitätsverlauf in Serien. Stabilität des Atommodells.

Die Intensität einer Schwingung und der von ihr erzeugten Wellen ist abhängig von der Amplitude des schwingenden Teilchens. Bei großer Amplitude der schwingenden Elektronen werden starke Linien ausgestrahlt, bei kleiner schwache Linien. Wenn etwas über die Intensität und den Intensitätsverlauf in den Serien ausgesagt werden soll, muß notwendig von der Amplitude der Schwingung ausgegangen werden.

Die in der Arbeit gegebene Theorie befaßt sich nur mit den Transversalschwingungen des Elektronenringes, also mit den Schwingungen parallel zur z-Achse. Die Welle, welche sich dabei auf dem Ring fortpflanzt, muß notwendig eine durch die Nicholsonsche Gleichung

$$l = \frac{2a\pi}{h}, \quad h = 1, 2, 3 \ldots$$

bestimmte Wellenlänge haben. Nur solche Wellen können auf dem geschlossenen Ring laufen, deren Wellenlängen ganzzahlig im Ring enthalten sind.

Ist die Zahl der Elektronen im Ring n, so ist sie erste mögliche Welle für $n = n$

$$l = \frac{2a\pi}{n}. \quad \text{Gleich. (4)}$$

Die Nicholsonsche Gleichung

$$l = \frac{2a\pi}{h}$$

ist dahin zu verbessern, daß man annimmt, die als Grundwelle entstehende Welle ergibt sich nicht für $h = 1$, sondern für $h = n$. Ihre Länge ist gerade gleich dem Abstand zweier benachbarter Elektronen. Die Wellen $h = 1$ bis $h = n$ werden im allgemeinen nicht auftreten, es werden nur Werte h möglich sein, die größer oder gleich n sind. Die Gleichung wird in der verbesserten Form

$$l = \frac{2a\pi}{n + k} \qquad k = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

alle möglichen Wellenlängen, mit der Grundwelle $k = 0$ beginnend, geben.



Um diese Bemerkungen mit der Intensität der Ausstrahlung, d. h. mit der Amplitude der Schwingung in Beziehung zu bringen, sei ein besonderer Fall behandelt. Es liege ein Elektronenring von vier Elektronen vor, der Kern kann beliebige Ladungen tragen. Berücksichtigt man die Unveränderlichkeit der Spektren und die Schärfe der Linien, so muß man sich die Elektronenringe als innerhalb der aus der Linienbreite zu berechnenden Zeit sehr stabile Gebilde vorstellen; es sind Körper, die vielleicht infolge starker Kreiselwirkung der rotierenden Elektronenringe und infolge der ungeheuer starken im Atom wirkenden Kräfte allen von außen einwirkenden Kräften großen Widerstand entgegenleisten. Die eintretenden Störungen werden nur in der Richtung sich ausdehnen, nur solche Form annehmen können, wie es mit dem sehr stabilen System verträglich ist. Das System gibt nicht beliebigen äußeren Einflüssen nach, obwohl es Elastizität besitzen muß, sondern nur solchen, die seinen Freiheitsgraden entsprechen. Alle Kräfte z. B., die sich in Stößen äußern könnten, welche das ganze System verschieben, also die Stabilität verändern würden, werden mehr oder weniger unwirksam sein und nur die Schwingungen haben wesentlichen Einfluß auf den Ring, welche an die Stabilität des ganzen Atoms keine Anforderungen stellen, sondern nur die Elastizität des Ringes betreffen.

Um die folgenden Überlegungen anschaulich zu machen, ist der Elektronenring von vier Elektronen beim ersten Elektron aufgeschnitten und in eine Gerade ausgezogen (Seite 58). Der horizontale Pfeil gibt die Richtung der Welle auf dem Ring an, der vertikale die Richtung, nach welcher das Elektron im nächsten Augenblick ausschlägt.

Die Zahl vor *u* und *o* gibt an, wieviel Elektronen nach unten bzw. nach oben schwingen.

Denkt man sich z. B. auf dem Elektronenring eine Welle von der Länge $l = \frac{2 a \pi}{4}$ (Bild I), so wird in einem bestimmten Zeitpunkt der Wellenzug so liegen, daß alle Elektronen sich in der Gleichgewichtslage befinden (Bild I). Im nächsten Augenblick würden sie jetzt alle nach einer Richtung ausschlagen, alle gleichzeitig wieder zurückschwingen usw. Es schwingt also der ganze Ring. Dies erscheint unmöglich. Diese Welle muß notwendig zum größten Teil an der Stabilität des Systems zerschellen, d. h. die Amplitude der Schwingung ist nahezu Null, es liegt ein Minimum der Intensität oder der Strahlung vor.

Hat die von außen erzeugte Welle die Wellenlänge $l = \frac{2a\pi}{6}$ (Bild III), so kann ebenfalls ein Zeitpunkt gemerkt werden, indem alle Elektronen in der Gleichgewichtslage sind. Hier werden aber im nächsten Augenblick nicht alle Elektronen gleichzeitig nach derselben Richtung schwingen, sondern nach verschiedenen Richtungen (Bild III). Immer zwei nicht aufeinanderfolgende schwingen nach unten, die anderen beiden nach oben, und zwar mit gleicher Amplitude. Solche Schwingungen sind mit der Stabilität des Ringes verträglich, da sie keine Verrückung des ganzen Systems bedeuten. Sie stellen nur Anforderungen an die Elastizität des Ringes, aber keine an die Stabilität des ganzen Systems. Es zeigt sich in diesem Falle Intensitätsmaximum. Wird die Welle noch kleiner: $l = \frac{2a\pi}{8}$ (Bild V), so schwingen alle Elektronen gleichzeitig nach einer Richtung, d. h. es herrscht ein Minimum der Intensität. Zwischen diesen drei Möglichkeiten liegen noch die Fälle $l = \frac{2a\pi}{5}$ (Bild II) und $l = \frac{2a\pi}{7}$ (Bild IV). Ist $l = \frac{2a\pi}{5}$, so liegen die Verhältnisse günstiger wie bei $l = \frac{2a\pi}{6}$, da die Elektronen gruppenweise zu je zwei nach der gleichen Richtung ausschlagen; immer zwei aufeinanderfolgende Elektronen schwingen nach unten, die anderen zwei nach oben.

Diese Schwingungen stellen Anforderungen sowohl an die Stabilität als auch an die Elastizität des Systems. Die Intensität der Schwingung liegt deshalb in der Mitte zwischen der Intensität der Schwingungen $l = \frac{2a\pi}{4}$ und $\frac{2a\pi}{6}$. Für die Welle $l = \frac{2a\pi}{7}$ gilt das gleiche, sie hat eine entsprechende Amplitude wie die Welle $l = \frac{2a\pi}{5}$. Dieselben Überlegungen gelten noch weiter für größere Werte k. Es ergibt sich folgendes Schema:

Intensitätsminimum: Alle Elektronen schwingen gleichzeitig nach der gleichen Richtung.

Bild I, V, IX . . .

$$l = \frac{2a\pi}{4}, \quad \frac{2a\pi}{8} \; \ldots$$

Mittlere Intensität: Je zwei benachbarte Elektronen schwingen gleichzeitig nach gleicher Richtung.

Bild II, IV, VI, VIII . . .

$$l = \frac{2a\pi}{5}, \quad \frac{2a\pi}{7} \; \ldots$$

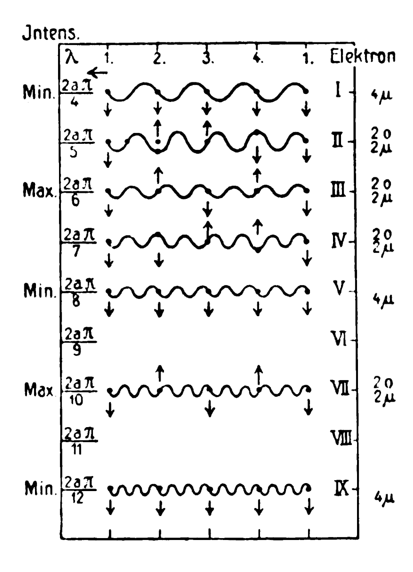
Intensitätsmaximum: Je zwei nicht benachbarte Elektronen schwingen gleichzeitig nach gleicher Richtung.

Bild III, VII . . .

$$l = \frac{2 a \pi}{6}, \quad \frac{2 a \pi}{10} \ . \ . \ .$$

Die Intensität der Ausstrahlung schwillt also wellenförmig an und ab.

Elektronenring mit 4 Elektronen.

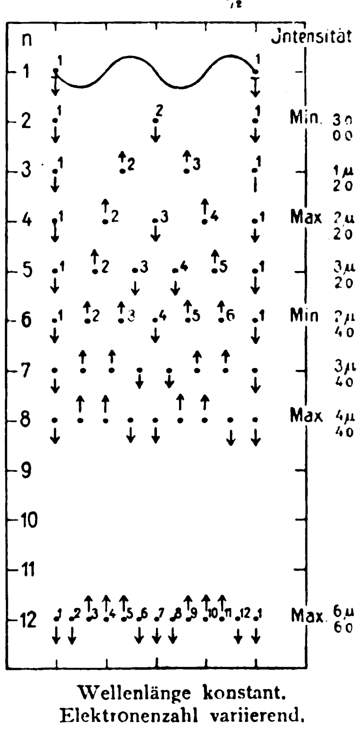


Elektronenzahl konstant.

Wellenlänge variierend.

Fig. 6.

Welle $\lambda = \frac{2 a \pi}{4/2}$.



Wellenlänge konstant.
Elektronenzahl variierend.

Fig. 7.

Das gleiche Bild ergibt sich für beliebige Anzahl von Elektronen im Ring, nur mit dem Unterschied, daß bei größerer Zahl von Elektronen das An- und Abschwellen der Intensität sich über eine größere Zahl von Linien erstreckt, d. h. daß es langsamer erfolgt.

Bei n Elektronen hat man Minimum der Strahlung für

$$l = \frac{2 a \pi}{\frac{n}{2} \cdot r} \qquad r = 2, 4, 6, 8 \ldots$$

Maximum der Strahlung für

$$l = \frac{2 a \pi}{\frac{n}{2} \cdot (r + 1)} \qquad r = 2, 4, 6, 8 \ldots$$

Bei einem Elektronenring von n Elektronen liegen demnach zwischen einem Maximum und einem Minimum $n/2$ Linien.

Die Wellen mit den Wellenlängen $l = \frac{2a\pi}{n+k}$, $k = 0, 1, 2, 3 \ldots$, welche auf einem Elektronenring von n Elektronen entstehen können, erzeugen eine Serie von Linien, innerhalb deren die Intensität wellenartig verläuft.

Die entsprechenden Intensitätsbeziehungen lassen sich auch erhalten für eine Reihe von Elektronenringen, bei denen die Zahl der Elektronen immer um die Einheit zu- bzw. abnimmt, d. h. für die Reihe der Elektronenringe mit verschiedenen Ladungen.

Es wird dabei zunächst angenommen, daß alle Ringe gleichen Radius a haben.

Wir betrachten eine Welle von bestimmter Wellenlänge, z. B. $l = \frac{2a\pi}{4/2}$ (4 sei die Zahl der Elektronen im neutralen Atom). Auf dem Elektronenring mit vier Elektronen findet diese Welle am meisten Resonanz (Bild IV). Es schwingen abwechselnd zwei nicht benachbarte Elektronen nach unten, die beiden anderen nach oben. Die auf diesem Ring erzeugte Schwingung hat ein Intensitätsmaximum. Für die zwei benachbarten Ringe mit der Elektronenzahl $n = 3$ und $n = 5$ liegen die Verhältnisse nicht mehr ganz so günstig (Bild III und Bild V).

Bei den Ringen von der Elektronenzahl $n = 2$ und $n = 6$ erreicht die Amplitude ihr Minimum (Bild II und Bild VI).

Allgemein herrscht:

Intensitätsmaximum	Intensitätsminimum
bei Ringen mit der Elektronenzahl	
$n = 4/2 \cdot 2$	$n = 4/2 \cdot 1$
$n = 4/2 \cdot 4$	$n = 4/2 \cdot 3$
$n = 4/2 \cdot 6$	$n = 4/2 \cdot 5$

usw.

Ist die Welle, welche sich über alle Ringe bewegt, $l = \frac{2a\pi}{N/2}$, dann haben die Ringe von der Elektronenzahl $n = N/2 \cdot g$

$g = 1, 3, 5, 7 \ldots\ldots$ Intensitätsminimum

und die Ringe mit der Elektronenzahl $n = N/2\,(g+1)$

$g = 1, 3, 5, 7 \ldots\ldots$ Intensitätsmaximum.

Wenn also bei einer Kante von der Ordnungszahl m, also der Elektronenzahl $m + 2 = n$, das Intensitätsmaximum liegt, so läßt sich daraus schließen, daß die Welle die Länge $l = \frac{2a\pi}{n/2}$ besitzt.

Bei einer Welle $l = \frac{2a\pi}{N/2}$ liegen zwischen einem Minimum und einem Maximum demnach $(N/2 - 1)$ Linien bei $n = 4$ eine Linie. (Es ist vorausgesetzt, daß jeder Elektronenring zunächst nur eine Linie ausstrahlt.)

Also auch bei einer Reihe von Kantenlinien, von denen je eine von einem Elektronenring herrührt, zeigt sich ein wellenartiger Verlauf, ähnlich wie bei der Serie von Bandenlinien, welche nur von einem Elektronenring erregt sind.

Für den Fall, in dem nur ein Elektronenring behandelt ist, auf dem Wellen $l = \frac{2a\pi}{n+k}$ $k = 0, 1, 2, 3 \ldots.$ laufen, ergibt sich nach der theoretisch abgeleiteten Formel eine Bandenlinienserie, d. h. eine Serie von Linien, welche zusammen die Bande ausmachen. Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, daß in einer solchen Bandenserie ein wellenförmiger Verlauf der Intensität der Linien auftreten kann. Die erste Welle, welche auf dem Ring mit n Elektronen entsteht, müßte eine Wellenlänge $l = \frac{2a\pi}{n/2}$ haben; die Serie beginnt mit einem Maximum, mit einer starken Linie, der Kante. Dann nimmt die Intensität ab. Im weiteren Verlauf der Serie kann sie wieder ansteigen und so ein oder mehrere Maxima und Minima der Intensität besitzen. Banden mit solcher Intensitätsverteilung sind wirklich beobachtet worden, z. B. im Bandenspektrum von CO, im positiven Bandenspektrum des N u. a.[30])

In den meisten Banden nehmen dagegen die Intensitäten der aufeinanderfolgenden Linien von der Kante an gleichmäßig ab, ohne wieder ein Intensitätsmaximum zu erreichen. Vielleicht sind hier die Unterschiede der Intensitäten im Maximum und Minimum sehr gering, oder die beiden Intensitätsextreme liegen bei sehr nahen Linien oder schwacher Auflösung so nahe beisammen, daß sie nicht in Erscheinung treten und nicht auffallen.

Eine Abnahme der Intensität von den Kanten aus muß immer stattfinden; denn die Kante entspricht der Grund- oder Hauptwelle $k = 0$, sie wird dem Elektron am meisten Energie mitteilen (vgl. Grundton einer schwingenden Saite); dann folgen mit abnehmender Energie die Wellen (Obertöne der schwingenden Saite) $k = 1, 2, 3 \ldots.$ Dabei kann aber doch noch ein wellenförmiger Verlauf der Intensität

vorkommen, nur werden die aufeinanderfolgenden Maxima nicht gleich sein, sondern auch abnehmen. Der Intensitätsverlauf hat die Form einer gedämpften Welle.

Handelt es sich um eine Reihe von Elektronenringen mit wachsender bzw. abnehmender Elektronenzahl, so können, wie oben gezeigt wurde, auch in den von jedem Elektronenring ausgestrahlten Kanten — das sind die Grundwellen — Maxima und Minima der Intensität vorkommen. Dabei ist zunächst vorauszusetzen, daß über alle Ringe die gleiche Welle läuft und der Radius a für alle Ringe derselbe ist.

Ähnliche Intensitätsverteilungen werden aber auch auftreten bei stetig wechselndem Radius und bei einer Welle, welche von Ring zu Ring sich stetig ändert.

Kantenserien mit wellenförmigem Intensitätsverlauf sind bekannt; z. B. die Kantenserien von Jod, Toluol u. a. Auch bei den Kantenserien werden sich alle Grade der Deutlichkeit des wellenförmigen Verlaufs finden. So können z. B. alle Kanten gleich stark sein. In diesem Falle ist der Unterschied von Intensitätsmaximum und Intensitätsminimum sehr gering. Die Stärke der Ausbildung von Maximum und Minimum wird wesentlich von der Struktur des betreffenden Kernes und Elektronenringes abhängen, davon, ob das betreffende Atommodell größere oder geringere Stabilität besitzt. Je größer die Stabilität, desto deutlicher sind Maxima und Minima der Intensität ausgebildet, desto stärker ist der Unterschied der Intensität in den beiden Intensitätsextremen.

Es kann auch möglich sein, daß man sich beim bekannten Teil der Serie lediglich im auf- oder absteigenden Teil der Intensitätswelle befindet. Denn wenn die Wellenlänge $l = \frac{2a\pi}{N/2}$ der über die Reihe von Ringen laufenden Welle sehr großes N besitzt, so wird auch die Anzahl von Kanten zwischen Minimum und Maximum eine sehr große und die Intensitätsextreme können nicht beide zugleich im sichtbaren Teil des Spektrums erscheinen. Außerdem wird bei großem N der Auf- bzw. Abstieg der Intensität so langsam erfolgen, daß die Kanten für gleich stark geschätzt werden.

§ 11. Ergänzung der Formel: Darstellung der Beziehungen der Kantenserien zueinander. Intensitätsverlauf in den Serien von Toluol und Jod.

Wenn es der Theorie darauf ankommt, eine Gleichung für alle im Spektrum vorkommenden Serien von Schwingungszahlen ab-

zuleiten, so kann die Formel

$$\nu = R \cdot \sqrt{2 \cdot \sum \operatorname{cosec} \frac{s\pi}{n} - \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} + \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} \cdot \left(e^{i\frac{2\pi k}{n}}\right)^{n-s}}$$

nicht genügen. Die Formel stellt nur eine Serie von Kanten dar, wenn $n = 2, 3, 4 \ldots\ldots$ gesetzt wird und ebensoviel Bandenserien als Kanten vorhanden sind, wenn für jedes n, k die Wertereihe $k = 0, 1, 2 \ldots\ldots$ durchläuft.

Es werden im Spektrum im allgemeinen nur eine beschränkte Zahl von Kanten vorhanden sein, nur so viel, als verschieden geladene Elektronenringe möglich sind. Elemente mit kleiner Kernladung, deren Atome ohne zu zerfallen nur wenig Elektronen abgeben bzw. aufnehmen können, werden demnach in einer Kantenserie nur wenig Kanten zeigen.

Wenn man das Spektrum in seiner Gesamtheit darstellen will, kommt es nun darauf an, theoretisch abzuleiten, wie gemäß der Beziehungen der verschiedenen Kantenserien zueinander (§ 7) aus einer Kantenserie durch Parallelverschiebung oder durch Parallelverschiebung, verbunden mit einer Verschiebung in sich, die verschiedenen Kantenserien hervorgehen.

Bei der Ableitung der Formel ist davon ausgegangen worden, daß auf dem Ring eine Welle sich fortpflanzt von der Form

$$z = A \cdot e^{i\left(\nu t - \frac{2\pi x}{l}\right)}.$$

Von der Wellenlänge l in § 10 ist vorausgesetzt worden, sie sei durch die ganze mögliche Reihe der verschiedenen Elektronenringe konstant. In einer Kantenserie hat man also für jede Kante, d. h. für jeden Elektronenring von bestimmter Elektronenzahl dasselbe $l = \frac{2a\pi}{N/2}$. Bei dem Ring von der Elektronenzahl N herrscht Intensitätsmaximum. Alle Elektronenringe sollen gleichen Radius a besitzen (haben dann notwendig verschiedenes ω).

Die Schwingungszahl $\frac{\nu}{2\pi}$ kann dargestellt werden durch die Geschwindigkeit v und die Wellenlänge l der Welle auf dem Ring. Es ist

$$\frac{\nu}{2\pi} = \frac{v}{l}.$$

Ich habe dabei angenommen, daß die Welle mit verschiedener Geschwindigkeit unter sonst ganz gleichen Verhältnissen sich auf dem Ring bewegen kann. Auf den Ausdruck für die Schwingungszahl

$$\frac{\nu}{2\pi} = R \cdot \sqrt{2 \cdot \sum \operatorname{cosec} \frac{s\pi}{n} - \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} + \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} \cdot \left(e^{i \cdot \frac{2\pi k}{n}}\right)^{n-s}}$$

hat das gar keinen Einfluß, da die Geschwindigkeit v darin nirgends vorkommt.

Die Geschwindigkeit v soll dadurch zustande gekommen sein, daß eine gewisse Grundgeschwindigkeit v' der Welle um ganzzahlige Vielfache einer Größe v_0 zugenommen hat. Also:

8. $$v = v' + r \cdot v_0 \qquad r = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$$

Für $r = 0$ erhält man die Grundgeschwindigkeit v' der Welle. Es ist dann $\frac{\nu}{2\pi} = \frac{v' + r \cdot v_0}{l} = \frac{v'}{l} + \frac{r \cdot v_0}{l}$; $\quad \frac{v'}{l} = \frac{\nu'}{2\pi}$

ist aber die Schwingungszahl der Welle l mit der Grundgeschwindigkeit v'.

Es wird

$$\frac{\nu}{2\pi} = \frac{\nu'}{2\pi} + \frac{r \cdot v_0}{l}$$

oder

9. $$\nu = \nu' + \frac{2\pi v_0}{l} \cdot r$$

wo

$$r = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Aus einer Grundschwingungsdauer für $r = 0$ gehen immer neue Schwingungsdauern hervor, wenn r die Reihe $r = 1, 2, 3$ durchläuft.

Die theoretisch abgeleitete Formel hat keinerlei Voraussetzungen gemacht über die Geschwindigkeit der Welle auf dem Ring. Der Ausdruck $R \cdot F_{(n, k)}$, wo

$$F_{(n, k)} = \sqrt{2 \sum \operatorname{cosec} \frac{s\pi}{n} - \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} + \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} \cdot \left(e^{i \cdot \frac{2\pi k}{n}}\right)^{(n-s)}}$$

gesetzt ist, stellt die Schwingungsdauer $\frac{\nu'}{2\pi}$ der Welle l mit der Grundgeschwindigkeit v' dar; es ist also

$$\nu' = R \cdot F_{(n,k)}$$

Die allgemeine Schwingungsdauer $\frac{\nu}{2\pi}$ ist nach Gleichung (9) gegeben durch

10. $$\nu = R \cdot \sqrt{2 S_1 - S_2 - \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} \cdot \left(e^{i \frac{2\pi k}{n}}\right)^{n-s}} + r \cdot \frac{2\pi v_0}{l}$$
$$r = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Aus ihr lassen sich durch Änderung von r die Schwingungsdauern der Wellen von den Geschwindigkeiten $v' + r \cdot v_0$ erhalten. Diese abgeänderte Serienformel ist nun im folgenden auf das Bandenspektrum von Toluol angewendet.

Toluol besitzt etwa 10 Kantenserien[22], d. h. also 10 n-Serien, welche genau parallel zueinander laufen. Greift man eine der Kantenserien heraus, so kann sie durch die nicht abgeänderte Serienformel (6) gegeben werden. Die neue Form (10) der Seriengleichung gestattet das ganze System der 10 n-Serien darzustellen. Es wird angenommen, daß alle n-Serien aus einer Grundserie hervorgehen. Die Grundserie ist dadurch ausgezeichnet, daß die Welle hier die Grundgeschwindigkeit v' besitzt. Da das Intensitätsmaximum in allen 10 Kantenserien bei der gleichen Ordnungszahl zu liegen scheint, ist die Annahme berechtigt, daß für alle Kantenserien die Welle die gleiche Länge l besitzt.

Ändert man die Grundgeschwindigkeit v' der Welle l nach Gleichung (8), so ergibt sich folgendes System von Kantenserien:

Grundkantenserie:	$r = 0$	$v = v'$	$\nu = R \cdot F_{(n,\,k)}$
1. Kantenserie:	$r = 1$	$v = v' + v_0$	$\nu = R \cdot F_{(n,\,k)} + \frac{2\pi v_0}{l}$
2. Kantenserie:	$r = 2$	$v = v' + 2v_0$	$\nu = R \cdot F_{(n,\,k)} + 2 \cdot \frac{2\pi v_0}{l}$
3. Kantenserie:	$r = 3$	$v = v' + 3v_0$	$\nu = R \cdot F_{(n,\,k)} + 3 \cdot \frac{2\pi v_0}{l}$
⋮	⋮	⋮	⋮
r-Kantenserie:	$r = r$	$v = v' + r \cdot v_0$	$\nu = R \cdot F_{(n,\,k)} + r \cdot \frac{2\pi v_0}{l}$

Da bei Toluol die Kantenserien nach Rot verlaufen, liegt die Grundserie, die ja nach obigem einen Kopf von kleinster Schwingungszahl hat, am weitesten gegen den langwelligen Teil des Spektrums.

Dieses System von Kantenserien entspricht dem bei Toluol beobachteten. Die Serien sind genau kongruent zueinander. Bildet man die Differenz irgend zweier entsprechender Kanten benachbarter Serien, so findet sich immer der Wert $\frac{2\pi v_0}{l}$, da der Wert $R \cdot F_{(n,k)}$ ja für je zwei entsprechende Kanten, d. h. für den gleichen Elektronenring (mit derselben Elektronenzahl) derselbe ist. Es liegt also

wirklich eine genaue Parallelverschiebung vor. Aus der Grundserie

$$r = 0, \quad v = R \cdot F_{(n,k)},$$

entstehen durch reine Parallelverschiebung um je das Stück

$$\frac{2 \pi v_0}{l}$$

die verschiedenen anderen Serien.

Auch die Intensitätsmaxima verschieben sich um dasselbe Stück, denn sie erscheinen immer bei der gleichen Kante in je einer Serie.

Damit wäre das Seriensystem von Toluol dargestellt, wobei auch die Intensitätsverteilung berücksichtigt ist.

Im Bandenspektrum von Jod sind die Beziehungen der verschiedenen Kantenserien zueinander viel schwieriger zu deuten. Hier finden sich drei n-Serien, die C-, A- und B-Serie. Sie besitzen wellenartigen Verlauf der Intensität. Die Intensitätsmaxima erscheinen aber nicht, wie bei Toluol, in allen Serien bei der Kante von gleicher Ordnungszahl, also beim gleichen Elektronenring.

Die C-Serie zeigt größte Intensität bei etwa $m = 36$, $n = 38$, die A-Serie bei $m = 46$, $n = 48$, die B-Serie bei der Konvergenzkante $m = 56$, $n = 58$. Es muß also angenommen werden, daß über die Reihe von Elektronenringen

bei der C-Serie eine Welle mit der Wellenlänge $l = \frac{2 a \pi}{38/2}$,

bei der A-Serie mit der Wellenlänge $l = \frac{2 a \pi}{48/2}$,

bei der B-Serie mit der Wellenlänge $l = \frac{2 a \pi}{58/2}$

läuft. Bei Toluol war dagegen die Welle für alle Serien von gleicher Länge.

Es ist nicht gelungen, die sehr verwickelten Verhältnisse im Bandenspektrum von Jod durch die Formel vollkommen darzustellen. Es ist auch nicht zu erwarten, daß die Formel, die infolge der Vernachlässigung aller Größen zweiter Ordnung nur angenähert stimmen kann, alle Einzelheiten genau gibt.

Wenn darauf verzichtet wird, durch die Formel auch die Intensitätsverhältnisse auszudrücken und wenn angenommen wird,

daß in allen n-Serien von Jod dieselbe Welle, z. B. $l = \frac{2a\pi}{58/2}$ läuft, so lassen sich doch aus der Formel die verschiedenen n-Serien in ihrer richtigen gegenseitigen Lage erhalten.

Da die verschiedenen n-Serien nicht parallel laufen wie bei Toluol, sondern alle gegen eine Kante $\lambda = 5992{,}3$ konvergieren, sich hier durchkreuzen, muß man hier über die Änderung der Grundgeschwindigkeit v' der Welle von Serie zu Serie andere Annahmen machen.

Die gemeinsame Kante $\lambda = 5992{,}3$, welche allen n-Serien gleichzeitig angehört und in allen n-Serien gleiche Ordnungszahl $m = 56$ trägt, wird wahrscheinlich vom neutralen Elektronenring ausgestrahlt; die Elektronenzahl des neutralen Elektronenringes des Atoms von Jod wäre demnach $n = 58$. Der Kern des Atoms von Jod besitzt also 58 positive Ladungen; es ist $p = 58$.

Bei Jod scheint nun die Geschwindigkeit der Welle sich von Serie zu Serie zu ändern, sie ist aber bei der gemeinsamen Kante $m = 56$ für alle Serien gleich.

Die Geschwindigkeit der Welle sei:

$$v = v' + \frac{(r+1)}{(r+1)+(p-n)} \cdot v', \qquad r = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Setzt man in dieser Formel $n = 56$, so ergibt sich für alle beliebigen Werte von r dieselbe Geschwindigkeit $v = 2v'$.

Die Serienformeln lauten:

$$\text{für die C-Serie: } \nu = R \cdot F_{(n,k)} + \frac{v'(r+2)}{(r+2)+(p-n)},$$

$$\text{für die A-Serie: } \nu = R \cdot F_{(n,k)} + \frac{v'(r+1)}{(r+1)+(p-n)},$$

$$\text{für die B-Serie: } \nu = R \cdot F_{(n,k)} + \frac{v' \cdot r}{r+(p-n)}.$$

Für die Köpfe der drei Serien, welche man aus der Formel erhält, wenn man $n = 2$ setzt, ist $R \cdot F_{(n,k)}$ gleich, nur die zweiten Glieder der Formel sind verschieden. Die Schwingungszahlen der Köpfe sind

$$\text{bei der C-Serie: } \nu_0 = R \cdot F_{(n,k)} + \frac{v'(r+2)}{(r+2)+56},$$

$$\text{bei der A-Serie: } \nu_0 = R \cdot F_{(n,k)} + \frac{v'(r+1)}{(r+1)+56},$$

$$\text{bei der B-Serie: } \nu_0 = R \cdot F_{(n,k)} + \frac{v' \cdot r}{r+56}.$$

Die Differenzen der Schwingungszahlen der Köpfe der drei Serien sind dann:

$$\frac{v' \cdot (r + 2)}{(r + 2) + 56} - \frac{v'(r + 1)}{(r + 1) + 56}$$

und

$$\frac{v'(r + 1)}{(r + 1) + 56} - \frac{v' \cdot r}{r + 56}.$$

Da aber die Nenner

$$r + 2 + 56, \quad r + 1 + 56, \quad r + 56$$

angenähert gleich sind, so ist dieser Abstand in beiden Fällen angenähert gleich

$$\frac{v'}{r + 1 + 56}.$$

Die Köpfe der verschiedenen Kantenserien folgen also in gleichen Abständen aufeinander.

Für die gemeinsame Kante, d. h. für den neutralen Elektronenring des Atoms gelten:

in der C-Serie: $\nu = R \cdot F_{(n,k)} + v' \cdot \frac{r + 2}{r + 2}$,

in der A-Serie: $\nu = R \cdot F_{(n,k)} + v' \cdot \frac{r + 1}{r + 1}$,

in der B-Serie: $\nu = R \cdot F_{(n,k)} + v' \cdot \frac{r}{r}$.

In der Kante $m = 56$ konvergieren alle Kantenserien und laufen jenseits der gemeinsamen Kante wieder auseinander.

In dieser Darstellung der Jodserien ist allerdings nicht die Lage der Intensitätsmaxima berücksichtigt.

Nach der obigen Darstellung würde sich für die entsprechende Kante der drei Serien, also z. B. für die gemeinsame Kante in allen drei Serien gleiche Intensität ergeben, wenn die Wellenlänge l zu $l = \frac{2 a \pi}{58/2}$ angenommen ist, also für alle drei Serien in der gemeinsamen Kante das Intensitätsmaximum liegen. In Wirklichkeit besitzt nur die B-Serie hier ein Intensitätsmaximum, während in der C-Serie die Kante $m = 36$ und in der A-Serie die Kante $m = 46$ etwa als die stärkste erscheint.

§ 12. Zusammenfassung.

1. Zur Berechnung der Schwingungszahl ν wurden Formeln aufgestellt und am Bandenspektrum des Cyan, einer grünen Kohlenbande und des Jod geprüft.

2. Am besten paßt die Serienfunktion mit der Reihenentwicklung

$$\nu = a \pm b\, m^2 \mp c\, m^4 \pm d\, m^6 \mp e\, m^8 \pm \ldots\ldots,$$

in der a, b, c, d, e ..... positive Konstanten bedeuten. Die Serienfunktion ist also eine gerade Funktion. In ihrer Reihenentwicklung wechseln die Zeichen ab.

Gute Darstellung gibt schon die Formel $\nu = a \pm b\, m^2 \mp c\, m^4$. Um noch bessere Anpassung zu bekommen, müssen notwendig immer je zwei weitere Glieder hinzugenommen werden.

3. Den Bandenlinienserien und den Kantenserien liegt das gleiche Gesetz zugrunde.

4. Im Absorptionsbandenspektrum des Joddampfes haben alle Kantenserien eine Kante $\lambda = 5992{,}3$ gemeinsam. Sie trägt in allen Kantenserien die gleiche Ordnungszahl $m = 56$.

5. Die Köpfe der Kantenserien des Joddampfes liegen in dem Gebiet maximaler selektiver Absorption der erste Kopf angenähert im Maximum und

6. folgen in konstanten Abständen aufeinander.

7. Die Kantenserien des Joddampfes zeigen wellenförmigen Intensitätsverlauf und zwar einer gedämpften Welle entsprechend. Die Intensitätsmaxima sind von Serie zu Serie um etwa 10 Kanten verschoben.

In den Bandenlinienserien von Stickstoff, Cyan u. a. liegen mehrere Intensitätsmaxima verschiedener Stärke vor. Der ganze Intensitätsverlauf in den Bandenserien kann durch eine gedämpfte Welle dargestellt werden.

8. Man kann sich die verschiedenen Kantenserien eines Bandenspektrums aus einer Grundserie entstanden denken, durch Parallelverschiebung verbunden mit einer Verschiebung in sich.

9. Auf Grund des Rutherfordschen Atommodells ist eine Formel für die Schwingungszahl ν abgeleitet worden:

$$\nu = R \cdot \sqrt{2 \cdot \sum \operatorname{cosec} \frac{s\pi}{n} - \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} + \sum \operatorname{cosec}^3 \frac{s\pi}{n} \cdot \left(e^{i\frac{2\pi k}{n}}\right)^{(n-s)}}$$

Sie stellt, wenigstens angenähert, das ganze Seriensystem der Bandenspektren dar. Als Potenzreihe entwickelt, führt sie für ν^2 bezw. für ν auf die unter 2. angegebene Serienfunktion

$$\nu = a \pm b m^2 \mp c m^4 \pm d m^6 \mp e m^8 \pm \ldots .$$

10. Die Bandenlinienserien werden von je einem Elektronenring ausgestrahlt.

Es sind in einer Kantenserie ebensoviel Banden bzw. Kanten vorhanden, als verschieden geladene Elektronenringe im Atom möglich sind.

11. Darstellung der Tatsachen 6. und 8.

12. Am Rutherfordschen Atommodell ist auch der Intensitätsverlauf in den Bandenlinienserien und in den Kantenserien gedeutet (7.). Aus der Lage der Intensitätsmaxima in der Serie läßt sich auf die Zahl der Elektronen im Elektronenring schließen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. J. Königsberger ausgeführt. Für das Interesse, welches er am Fortgang der Arbeit hatte und für die Bereitwilligkeit, mit der er mir jederzeit seinen Rat und seine Zeit zur Verfügung stellte, spreche ich ihm meinen verbindlichsten Dank aus.

Literatur und Anmerkungen.

1) Bisher als Linienserien bezeichnet. Hier so definiert, um sie deutlich von den Linienserien der eigentlichen Serienspektren zu unterscheiden.

2) H. Kayser und C. Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. 1889.

3) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **2.** 479; **5.** 230.

4) Mémories de l'académie impériale de St. Petersburg 1889. **36.** 7. Folge.

5) Noch unveröffentlichte Diss. Freiburg i. B. 1914.

6) Unsichere Werte.

7) l. c.

8) P. Leopold, phil. Diss. Bonn 1912.

9) Kaysers Handbuch **2.**

10) Kaysers Handbuch **2.**

11) A. S. King, Astrophys. J. **14.** 323. 1901.

12) Ch. Fabry, Astrophys. J. **21.** 1905.

13) H. Kayser und C. Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. 1889.

14) Walter Ritz, Gesammelte Werke. Paris 1911.

15) R. Komp, phil. Diss. Bonn 1911.

16) Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar N. F. **8.** 1869.

17) l. c.

18) l. c.

19) l. c.

20) l. c.

21) l. c.

22) F. Cremer, phil. Diss. Bonn 1912. — R. Witte, phil. Diss. Bonn 1914. — In der Arbeit von Witte (Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate) wird das Absorptionsspektrum von Toluol anders gedeutet. Witte ordnet in anderer Weise wie Cremer Reihen von Kanten zu sogen. „Längsserien"; sie sind wie bei Cremer kongruent. Der Begriff „Längsserie" scheint mit dem in dieser Arbeit gebrauchten Begriff „Kantenserie" nicht übereinzustimmen: denn in den „Längsserien" folgen sich die Kanten in angenähert konstanten Abständen, ihre Schwingungszahlen bilden konstante Schwingungsdifferenzen. Allerdings bemerkt Witte selbst, daß diese Schwingungsdifferenzen nicht genau konstant seien, sondern gegen Rot regelmäßig abnehmen (bei Benzol z. B. von 92,5—91,8, Seite 38). Es handelt sich demnach auch um eine „Kantenserie", bei der man sich im Gebiet hoher Ordnungszahlen befindet. — Ein noch schöneres Beispiel für kongruente Kantenserien wie Toluol liefert Benzol. Dort finden sich etwa 3—4 „Längsserien". — Der Intensitätsverlauf in den „Längsserien" ist wellenförmig, erst vom zweiten gemessenen Gliede an nimmt die Intensität ab. Das Intensitätsmaximum liegt beim zweiten Gliede der „Längsserie".

23) Rutherford, Phil. Mag. **21.** 669. 1911.

24) Phil. Mag. (6) **6.** 673. 1903. — Cambr. Proc. **13.** 39. 1905. — Phil. Mag. (6) **11.** 604. 1906.

25) Monthl. Not. **72.** 49. 139. 176. 677. 729. 1911 u. 1912.

26) Phil. Mag. (6) **7.** 445. 1903.

27) N. Bohr, On the constitution of Atoms and Molecules. Phil. Mag. **26.** 1. 1913.

28) l. c.

29) l. c.

30) H. M. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913. p. 211. 213. 273.

Freiburg i. B., Mathem.-physikal. Institut.



Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

